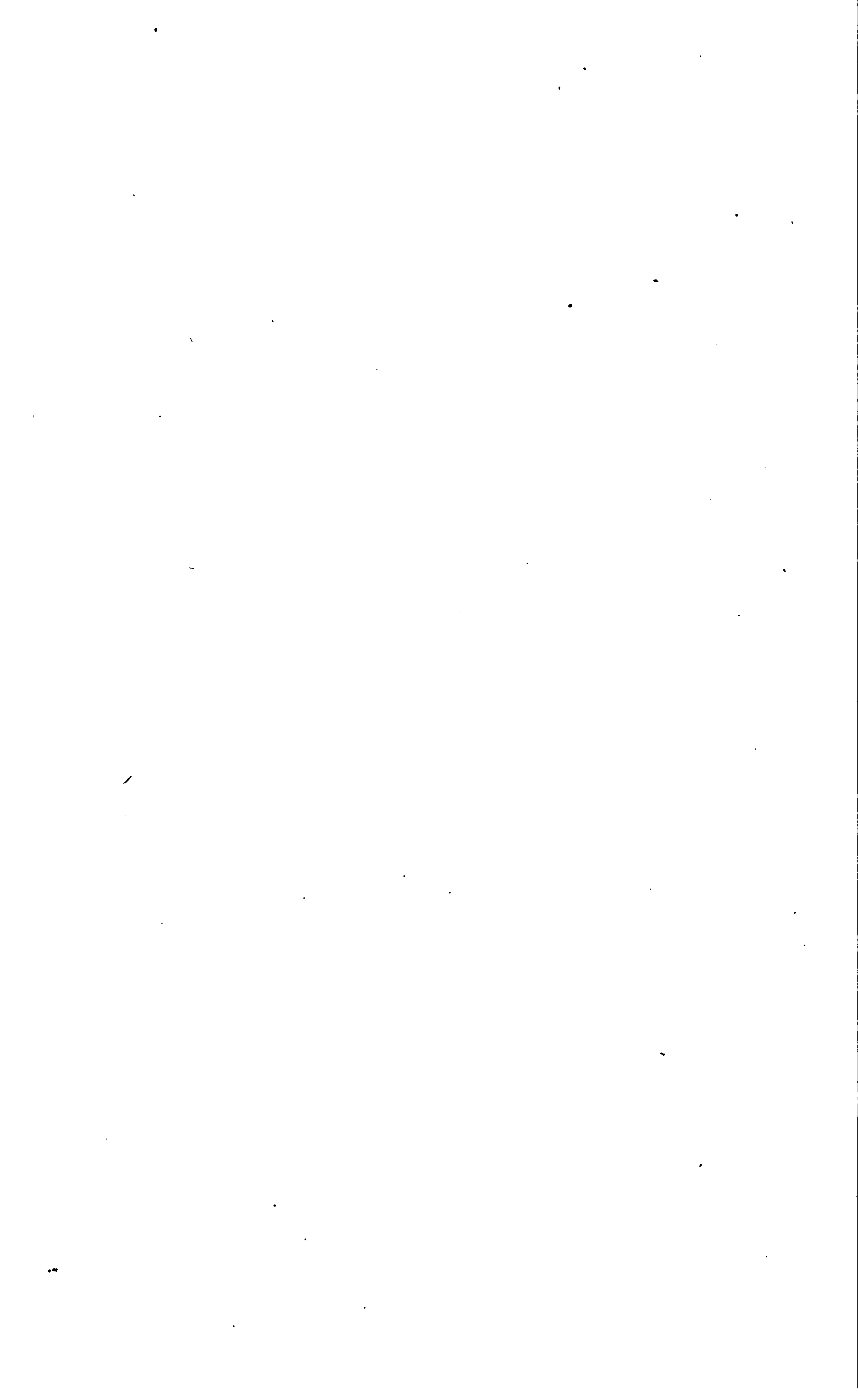

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1862.

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

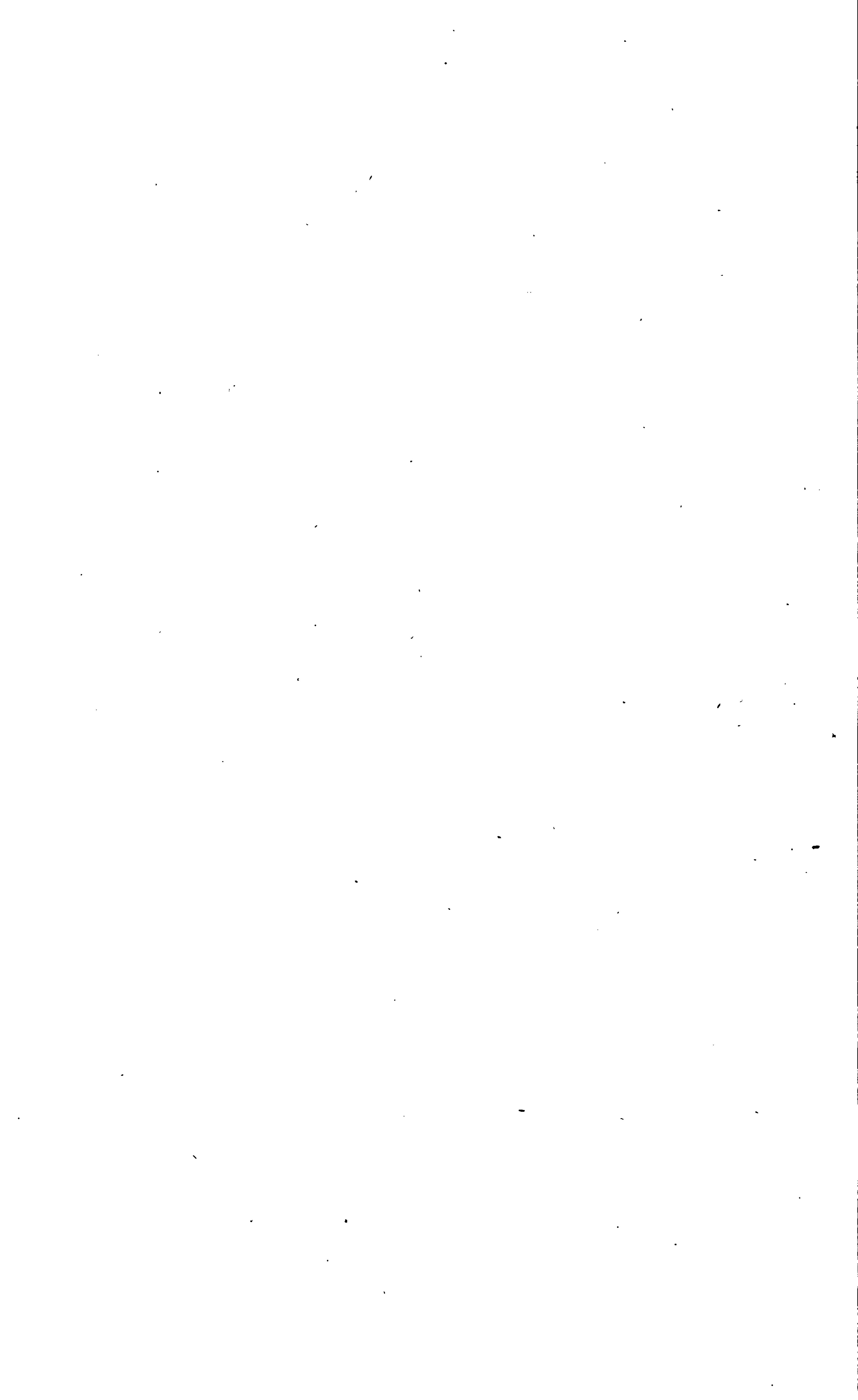
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1862.



Inhaltsanzeige des CXXI. Bandes.

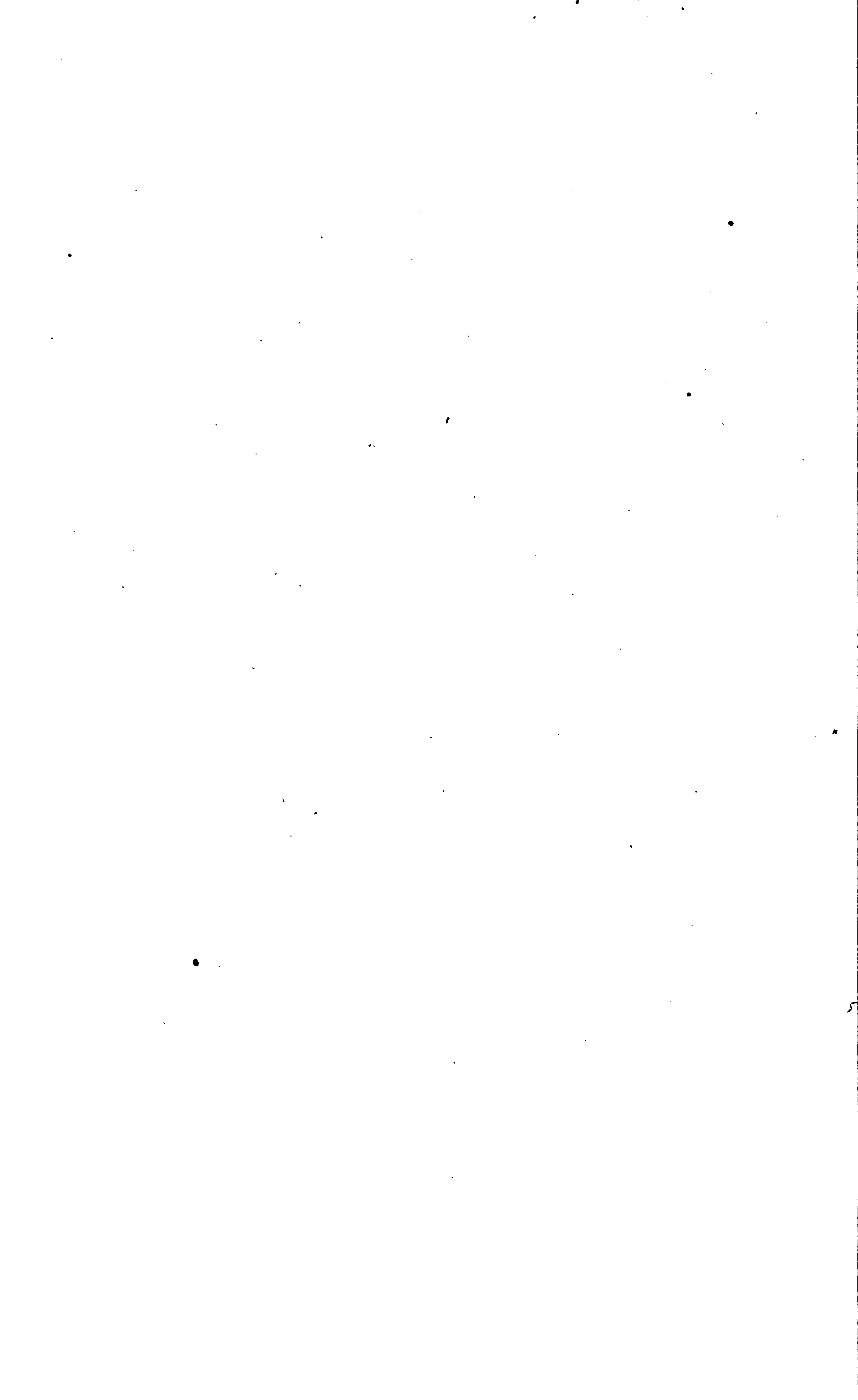
Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite





ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXI. Bandes erstes Heft.

Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse;

von *Th. Graham* *).

(Hierzu die Figuren 1 bis 3 auf Tafel I.)

Die Flüchtigkeit, welche so viele Substanzen in verschiedenem Grade besitzen, giebt unschätzbare Hülfsmittel ab, sie von einander zu trennen, z. B. bei den immer wiederkehrenden Operationen des Verdampfens und des Destillirens. Eine solche Characterähnlichkeit mit der Flüchtigkeit hat das allen flüssigen Substanzen zukommende Diffusionsvermögen, dafs wir mit ziemlicher Sicherheit darauf rechnen dürfen, auch es könne in ähnlicher Weise Hülfsmittel für die Analyse darbieten. Auch ist der Umfang, innerhalb dessen das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ein ungleiches ist, ein eben so weiter, wie der, innerhalb dessen die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Substanzen sich ungleich zeigt. So kann man vom Kalihydrat sagen, dafs seine Diffusionsgeschwindigkeit doppelt so grofs ist wie die des schwefelsauren Kali's, und vom schwefelsauren

*) Aus d. Philosoph. Transactions f. 1861, 183 vom Verfasser mitgetheilt. Frühere Untersuchungen Graham's über die Diffusion von Flüssigkeiten vgl. in diesen Annalen LXXVII, 56, 129; LXXX, 197. *D. R.*

Kali wiederum, dafs es eine noch einmal so grofse Diffusionsgeschwindigkeit hat wie Zucker, Alkohol oder schwefelsaure Magnesia. Aber alle die ebengenannten Substanzen gehören bezüglich ihres Diffusionsvermögens zu denjenigen, die den flüchtigeren Körpern vergleichbar sind. Die nur äufserst langsam diffundirenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer anderen Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den krystallinischen Zustand anzunehmen, characterisirt sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate von Thonerde und analogen Metalloxyden, wenn sie in der löslichen Form existiren, ferner Stärkmehl, Dextrin, die Gummiarten, Caramel, Tannin, Albumin, Leim, vegetabilische und animalische Extractivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate. Obgleich oft sehr löslich in Wasser werden sie doch nur durch eine äufserst schwache Kraft in Lösung gehalten. Sie äufsern als Säuren und als Basen und bei allen chemischen Vorgängen nur sehr geringe Verwandtschaft. Aber andererseits scheint ihr eigenthümlicher physikalischer Aggregatzustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen Antheil nehmen. Die plastischen Bestandtheile des Thierkörpers gehören in diese Klasse. Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als *Colloïdsubstanzen* zu benennen und ihre eigenthümliche Aggregatform als den *Colloïdalzustand der Materie.* Dem Colloïdalsein ist das Krystallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als *Krystalloïdsubstanzen* bezeichnen. Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molecularstructur beruhende.

Obgleich chemisch unthätig im gewöhnlichen Sinne des Wortes besitzen doch die Colloïdsubstanzen eine auf ihren physikalischen Eigenschaften beruhende eigenthümliche, gleichsam compensirende Thätigkeit. Während die Starrheit krystallinischer Substanzen äufsere Eindrücke nicht zuläfst, vermittelt die Weichheit der gallertartigen Colloïdsubstanzen einen Uebergang zum Flüssigsein und können die Colloïdsubstanzen ein Medium für Flüssigkeitsdiffusion sein, wie Wasser selbst. Dieselbe Durchdringbarkeit scheint bei solchen Colloïdsubstanzen, welche noch bei hoher Temperatur existiren können, sich in Form der Cämentation zu zeigen. Defshalb sind die Colloïdsubstanzen doch äufseren Einwirkungen zugänglich. Eine andere und wesentlich characteristische Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase. Eine Colloïdsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist, oder mit einer übersättigten Salzlösung. Flüssigen Colloïdsubstanzen scheint auch stets eine *pectöse* *) Modification zuzukommen, und sie gehen oft schon bei den schwächsten Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zweiten über. Die Lösung von Kieselsäurehydrat kann z. B. leicht rein erhalten werden, läfst sich aber nicht aufbewahren; es kann tage- oder wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre flüssig bleiben, wird aber früher oder später gallertartig und unlöslich. Und hier hält die Umwandlung dieser Colloïdsubstanz noch nicht ein; denn für die aus Wasser abgeschiedene Kieselsäure, wie z. B. den Feuer-

*) *Πηκτός*, geronnen. So Fibrin, Caseïn, Albumin. Aber gewisse flüssige Colloïdsubstanzen können eine Gallerte bilden und doch noch verflüssigbar durch Erwärmen und löslich in Wasser sein. So die Leimsubstanz selbst, die als Thierleim-Gallerte nicht pectös ist, aber doch in letzterem Zustand in den leimgebenden Geweben enthalten sein kann.

stein, läfst sich oft erkennen, dafs sie während der geologischen Perioden ihrer Existenz aus dem glasigen oder colloïdalen Zustand in den krystallinischen übergegangen ist. Der Colloïdalzustand ist in der That ein dynamischer Zustand der Materie, während der krystallinische der statische ist. Der Colloïdsubstanz wohnt Thätigkeit (*Energia*) inne. Man kann sie als die wahrscheinlich erste Quelle der Kraft betrachten, welche bei Vitalitäts-Erscheinungen sich zeigt. Der Allmäligkeit, mit welcher Veränderungen an Colloïdalsubstanzen auftreten (denn sie erfordern immer Zeit als eine wesentliche Bedingung), mag auch wohl die characteristische Verzögerung, mit welcher chemisch-organische Umsetzungen statthaben, zugeschrieben werden.

Ein einfaches und leicht ausführbares Verfahren, durch Diffusion eine Scheidung zu bewirken, besteht darin, die gemischte Substanz unter eine Wassersäule zu bringen, welche in einem cylindrischen Glasgefäfs von 5 bis 6 Zoll Tiefe enthalten ist. Die Lösung der gemischten Substanz kann mittelst einer dünnen Pipette auf den Boden des Gefäfses gebracht werden, ohne dafs ein merkliches Mengen derselben mit dem Wasser stattfindet. Die sofort beginnende freiwillige Diffusion läfst man während einiger Tage ruhig ihren Fortgang nehmen. Man unterbricht sie dann, indem man mittelst eines Hebers das obenstehende Wasser in successiven Schichten, in der Richtung von oben nach dem Boden des Gefäfses zu, abzieht. Eine Art von Cohobation hat in Folge der ungleichen Diffusion stattgefunden, indem die am raschesten diffundirenden Substanzen sich in den successiv höheren Schichten mehr und mehr allein finden. Je höher die Wassersäule ist, vorausgesetzt dafs man den Versuch hinreichend lange dauern liefs dafs die diffusibelste Substanz bis in die oberste Schichte gelangen konnte, um so vollständiger wird ein Theil dieser Substanz ganz frei von anderen weniger diffusibelen Substanzen, die

der ersteren ursprünglich beigemischt waren. Ein deutlicher Effect wird schon hervorgebracht, wenn die Differenz im Diffusionsvermögen auch nicht sehr bedeutend ist; so z. B. die Scheidung des Chlorkaliums vom Chlornatrium, welche beiden Salze im Verhältnifs von 1 : 0,841 stehende Diffusionsvermögen haben. Sollte noch ein drittes Metall aus der Kaliumgruppe existiren, dessen Diffusionsvermögen das des Kaliums um eben so viel übersteigt wie das des Kaliums das des Natriums, so läfst sich mit Sicherheit voraussagen, dafs das neue Metall sich von den anderen beiden Metallen nach dem eben beschriebenen Diffusionsverfahren trennen liefse.

Eine gewisse Eigenschaft der Colloïdsubstanzen kommt für Trennungen durch Diffusion sehr zu statten. Die durch Stärkmehl, thierischen Schleim, Pectin, Payen's vegetabilische Gelose und die Hydrate anderer Colloïdsubstanzen gebildeten gallertartigen Massen, welche sämmtlich streng genommen in kaltem Wasser unlöslich sind, gestatten doch in gröfseren Massen, wie Wasser selbst, den diffusibeleren Substanzen den Durchgang, während sie dem Durchgang der weniger diffusibelen Substanzen einen gröfseren Widerstand entgegensetzen und andere Colloïdsubstanzen, die sich in Lösung vorfinden mögen, gar nicht durchlassen. Sie gleichen in dieser Beziehung thierischen Membranen. Schon ein dünnes Häutchen einer solchen Gallerte bewirkt eine derartige Trennung. Folgender einfache Versuch kann als erläuterndes Beispiel für das eben Gesagte dienen.

Ein Blatt dünnes, gut planirtes Briefpapier (französisches Fabrikat), welches keine porösen Stellen hatte, wurde zuerst ganz durchgefeuchtet und dann auf die Oberfläche von Wasser gelegt, das sich in einem Gefäfs von geringerem Durchmesser, als der des Papiers, befand; letzteres wurde alsdann in der Mitte so herabgedrückt, dafs sich eine Vertiefung bildete, in welcher etwas Flüssigkeit Platz fand. Auf das Papier wurde

eine gemischte Lösung von Rohrzucker und arabischem Gummi gebracht, welche 5 pC. an jeder dieser beiden Substanzen enthielt. Das reine Wasser unten und die gemischte Lösung oben waren somit nur durch die Dicke des wie angegeben beschaffenen Papiers von einander getrennt. Nach 24 Stunden hatte das Volum der oberen Flüssigkeit, in Folge osmotischer Wirkung, merklich zugenommen. Das Wasser unten enthielt nun drei Viertel von der ganzen Menge des Zuckers, und zwar in solcher Reinheit, dafs derselbe beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad krystallisirte. In der That wurde die Flüssigkeit in dem Gefäfse bei Zusatz von basischem essigsaurem Bleioxyd nur ganz schwach getrübt, zum Beweis dafs nur eine Spur Gummi in ihr enthalten war. Papier, wie es hier angewendet wurde, ist mittelst Stärkmehl planirt. Das Häutchen von Stärkmehl-Gallerte in dem befeuchteten Papier bot dem Durchgang der Krystalloïdsubstanz, des Zuckers, kein Hindernifs dar, liefs aber die Colloïdsubstanz, das Gummi, nicht durchgehen. Ich will sogleich angeben, wie ich mir den hierbei statthabenden Vorgang denke.

Das planirte Papier kann nicht als ein Filter wirken. Es ist nicht mechanisch durchdringbar und läfst nicht die gemischte Lösung als ein Ganzes durchfliefsen. Nur Molecule können durch diese Scheidewand hindurchgehen, nicht aber Massen. Die Molecule sind es, welche durch die Diffusionskraft bewegt werden. Aber das Wasser der Stärkmehl-Gallerte giebt nicht unmittelbar ein Medium für die Diffusion, weder des Zuckers noch des Gummi's, ab, da es in wahrer chemischer Verbindung — mit so schwacher Verwandtschaft auch das Wasser mit dem Stärkmehl vereinigt sein mag — enthalten ist. Die wasserhaltige Verbindung selbst ist fest, und auch unlöslich. Zucker jedoch, wie alle anderen Krystalloïdsubstanzen, kann aus dem Hydrat einer Colloïdsubstanz, wie Stärkmehl, Wasser, ein Molecul nach dem anderen,

ausscheiden. Der Zucker erhält auf diese Weise die Flüssigkeit, die zur Diffusion desselben erforderlich ist, und wandert durch die gallertige Scheidewand. Gummi andererseits, welches als Colloïdsubstanz nur eine äufserst geringe Verwandtschaft zum Wasser hat, vermag nicht diese Flüssigkeit aus der Stärkmehl-Gallerte auszuscheiden und somit nicht, sich einen Ausweg zum Fortgehen durch Diffusion zu eröffnen.

Die eben beschriebene Trennung ist einigermafsen analog derjenigen, die in einer mit einem aus Kohlensäure und Wasserstoff bestehenden Gasgemisch gefüllten Seifenblase vor sich geht. Kein Gas als solches kann durch das Wasserhäutchen hindurchdringen. Aber die Kohlensäure, als ein in Wasser lösliches Gas, wird durch das Wasserhäutchen condensirt und gelöst, und es ist für sie in dieser Art möglich, auswärts zu gehen und in die Atmosphäre zu treten, während der in Wasser fast unlösliche Wasserstoff innerhalb der Blase zurückgehalten wird.

Es möge mir erlaubt sein, die mittelst Diffusion durch eine Scheidewand von gallertartiger Substanz bewirkte Scheidung als *Dialyse* zu bezeichnen. Das zweckmäfsigste Material für die Herstellung einer dialytischen Scheidewand ist das s. g. vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, welches zuerst von Hrn. Gaine dargestellt und nun mit vielem Erfolg durch die Herren de la Rue fabricirt wird. Es ist nicht planirtes Papier, welchem seine besonderen Eigenschaften durch kurzes Eintauchen in Schwefelsäure oder, nach Hrn. T. Taylor's Vorschlag, in Chlorzink gegeben werden. So behandeltes Papier hat wie bekannt eine beträchtliche Festigkeit; befeuchtet dehnt es sich aus und wird es durchsichtig, offenbar unter Bindung von Wasser. Ein 25 Zoll langer Streifen wurde in reinem Wasser um 1 Zoll und in Wasser, das 1 pC. kohlensaures Kali enthielt, um 1,2 Zoll länger.

Befeuchtet läfst sich das Pergamentpapier leicht über einen leichten Holzreif spannen, oder besser über einen aus Gutta-Percha angefertigten, 2 Zoll Tiefe und 8 bis 10 Zoll Durchmesser habenden Reif, so dafs ein siebförmiges Gefäfs entsteht (Fig. 1 auf Tafel I). Die Pergamentpapier-Scheibe mufs im Durchmesser 3 bis 4 Zoll gröfser sein als der Reif, um sich diesem gut anlegen zu lassen; sie kann um denselben mittelst Schnur oder mittelst eines elastischen Bandes befestigt werden, sollte aber nicht ganz fest daran angezogen sein. Das Pergamentpapier darf nicht porös sein; dafs es frei ist von Fehlstellen läfst sich in der Art ermitteln, dafs man es auf der oberen Seite mit reinem Wasser befeuchtet und zusieht, ob sich an der unteren Seite nicht feuchte Stellen zeigen. Solchen Fehlstellen läfst sich durch Auftragen von flüssigem Eiweifs und nachheriges Coaguliren desselben durch Erwärmen nachhelfen. Herr de la Rue empfiehlt die Anwendung von Eiweifs zum Vereinigen von Pergamentpapier, und es lassen sich auf diese Weise Zellen und Beutel anfertigen, die für dialytische Versuche sehr nützlich sind. Die gemischte Lösung, welche dialysirt werden soll, wird in den Reif auf das Pergamentpapier gegossen, so dafs sie auf demselben eine nicht tiefe, etwa $^1/_2$ Zoll hohe Schichte bildet. Die sie enthaltende Vorrichtung (den *Dialysator*) läfst man dann in einem eine beträchtliche Menge Wasser enthaltenden Gefäfse schwimmen, so dafs die diffusibelen Substanzen aus der gemischten Lösung austreten können. 0,5 Liter Urin gaben bei 24stündiger Dialyse die darin enthaltenen Krystalloïdsubstanzen an das äufsere Wasser ab; letzteres liefs dann bei dem Verdampfen im Wasserbad eine weifse Salzmasse, aus welcher durch Behandlung mit Alkohol Harnstoff in so reinem Zustand ausgezogen werden konnte, dafs er beim Verdunsten des Alkohols sich in Krystallbüscheln ausschied.

I. *Gefäfs-Diffusion.*

Das in späterer Zeit befolgte Verfahren, auf welches ich bereits oben hingedeutet habe und das ich als Gefäfs-Diffusion (*jar-diffusion*) bezeichne, ist äufserst einfach und giebt genauere Resultate als man vielleicht von vornherein hätte erwarten sollen. Man läfst dabei das Salz sich von unten in einer cylindrischen Wassersäule erheben, und nach einer gewissen Zeit ermittelt man die Mengen Salz, welche sich bis zu verschiedenen Höhen der Säule erhoben haben. Das Wasser befand sich in einem cylindrischen Glasgefäfs von etwa 152^{mm} (6″ engl.) Höhe und 87^{mm} (3,45″) Weite. Es wurden 0,7 Liter Wasser in das Gefäfs gegeben, und dann 0,1 Liter der Flüssigkeit, die der Diffusion unterworfen werden sollte, vorsichtig mittelst einer dünnen Pipette auf den Boden des Gefäfses geschichtet. Die ganze Flüssigkeitssäule hatte dann 127^{mm} (5″) Höhe. Fünf bis sechs Minuten waren nöthig, den Inhalt der Pipette am Boden des Gefäfses ausfliefsen zu lassen, und sehr wenig Störung nur trat in dem überstehenden Wasser ein, wie sich deutlich wahrnehmen liefs, wenn die mittelst der Pipette eingeführte Flüssigkeit gefärbt war. Das Gefäfs blieb dann ruhig stehen, damit die Diffusion vor sich gehen könne. Die Versuche wurden stets in einem Zimmer von ganz oder nahezu constanter Temperatur angestellt. Nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde der Versuch unterbrochen durch Abziehen der Flüssigkeit, oben angefangen, mittelst eines kleinen Hebers. Diefs geschah ebenso langsam und vorsichtig, wie das Einführen der gemischten Lösung, und zwar so, dafs man immer 50 CC. oder $^1/_{16}$ des ganzen Flüssigkeitsvolums abfliefsen liefs; das offene Ende des kürzeren Schenkels des Hebers stand in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit im Gefäfse, und das Ablaufende wurde in einer graduirten Mensur aufgefangen.

Durch Abdampfen jeder Portion für sich wurde ermittelt, wieviel Salz in gleiche Abtheilungen der Flüssigkeitssäule sich erhoben hatte. — In zwei Gefäfsen, die mit *A* und *B* bezeichnet werden mögen, diffundirte von dem Boden derselben aus eine 10procentige Chlornatriumlösung während 14 Tagen. Die ganze Menge Salz, welche sich in jedem Gefäfse befand, betrug 10 Grm., und diese fand sich zuletzt in den verschiedenen Flüssigkeitsschichten, diese von oben nach unten gezählt, wie folgt vertheilt :

	A	B			A	B	
1. Schichte :	0,103	0,105	Grm.	9. Schichte :	0,657	0,652	Grm.
2. „	0,133	0,125	„	10. „	0,786	0,747	„
3. „	0,165	0,158	„	11. „	0,887	0,875	„
4. „	0,204	0,193	„	12. „	0,994	0,984	„
5. „	0,273	0,260	„	13. „	1,080	1,100	„
6. „	0,348	0,332	„	14. „	1,176	1,198	„
7. „	0,440	0,418	„	15. „ } 16. „ }	2,209	2,324	„
8. „	0,545	0,525	„				

Da die Differenzen in den für entsprechende Schichten in den beiden Gefäfsen gefundenen Salzmengen so unbedeutend sind, kann wohl dieses Verfahren, Diffusionsversuche anzustellen, auf einen beträchtlichen Grad von Genauigkeit Anspruch machen.

Bei ähnlichen Versuchen, die zu derselben Zeit und bei der nämlichen Temperatur mit Zucker, arabischem Gummi und Galläpfel-Gerbsäure angestellt wurden, ergab sich die End-Vertheilung für jede Substanz anders; folgende Zusammenstellung erläutert, wie verschieden die Diffusibilität für die genannten Substanzen nach dem eben beschriebenen Versuchsverfahren gefunden wurde (zwei Versuche wurden mit jeder Substanz, ebenso wie mit Chlornatrium, ausgeführt, aber die Angabe der Mittelzahlen genügt) :

Tabelle I. — Diffusion 10procentiger Lösungen (10 Grm. Substanz in 100 CC. Flüssigkeit) in reines Wasser, nach 14 Tagen, bei 10° C.

Nr. der Schichte*)	Chlornatrium	Zucker	Arab. Gummi	Gerbsäure
1.	0,104	0,005	0,003	0,003
2.	0,129	0,008	0,003	0,003
3.	0,162	0,012	0,003	0,004
4.	0,198	0,016	0,004	0,003
5.	0,267	0,030	0,003	0,005
6.	0,340	0,059	0,004	0,007
7.	0,429	0,102	0,006	0,017
8.	0,535	0,180	0,031	0,031
9.	0,654	0,305	0,097	0,069
10.	0,766	0,495	0,215	0,145
11.	0,881	0,740	0,407	0,288
12.	0,991	1,075	0,734	0,556
13.	1,090	1,435	1,157	1,050
14.	1,187	1,758	1,731	1,719
15. 16.	2,266	3,783	5,601	6,097
	9,999	10,003	9,999	9,997

*) von oben nach unten gezählt.

Bei einer Höhe der übergeschichteten Wassersäule von 111^{mm} (4,38'') stieg das Chlornatrium in erheblicher Menge bis an das äufserste Ende derselben und würde, wäre die Wassersäule höher gewesen, noch höher gestiegen sein; die oberste Schichte ergab einen Gehalt an 0,104 Grm. Chlornatrium oder 1 pC. der ganzen vorhandenen Chlornatriummenge. Der Zucker erreichte bei seiner Diffusion innerhalb der 14 Tage, welche der Versuch dauerte, gerade die Höhe der Wassersäule, denn nur 0,005 Grm. Zucker fanden sich in der obersten Schichte, und 0,008; 0,012; 0,016 und 0,030 Grm. in den nach unten sich folgenden Schichten. Das Gummi ist durch Diffusion wohl kaum höher gelangt als bis zur siebenten Schichte (2,2''), welche 0,006 Grm. Gummi ergab, während in der darunter befindlichen 0,031 Grm. gefunden wurden; die äufserst kleinen Mengen Gummi, die in der ersten bis sechsten Schichte gefunden wurden und zusammen nicht mehr als 0,020 Grm. betragen, sind wohl zufällig dahin

gekommen, wahrscheinlich in Folge von Bewegungen der oberen Flüssigkeit durch geringe Temperaturschwankungen. Die Diffusion der Gerbsäure ging noch weniger weit vor sich wie die des Gummi's, aber die für die erstere gefundenen Zahlen sind wohl beeinflufst durch eine theilweise Zersetzung, welcher die Gerbsäure bekanntlich unterworfen ist und welche neue und mit gröfserem Diffusionsvermögen ausgestattete Substanzen entstehen läfst.

Versuche, welche wie die eben beschriebenen für einen constanten Zeitraum angestellt werden, geben nicht die genauen relativen Diffusionsgröfsen, welche letzteren sich jedoch in der Art ermitteln lassen, dafs man durch wiederholtes Probiren die ungleich langen Zeiträume ermittelt, innerhalb deren eine ähnliche Vertheilung und ein gleicher Diffusionseffect für die verschiedenen Substanzen eintritt. Die oben gegebenen Beobachtungszahlen können indessen Anhaltspunkte bieten, die relative Diffusibilität der verschiedenen Substanzen durch Rechnung zu finden.

Ein besonderer Vortheil des neuen Versuchsverfahrens liegt darin, dafs es die Mittel bietet, die absolute Geschwindigkeit der Diffusion zu ermitteln. Es ist möglich zu bestimmen, wie weit, in Metermafs, ein Salz während einer Secunde wandert. Es ist leicht einzusehen, dafs eine solche Constante für die Betrachtung aller länger dauernden physiologischen Erscheinungen erheblich ist und dafs sie hierfür ebensolche Bedeutung hat, wie die Fallzeit schwerer Körper für die Lehre von der Gravitation. Es ist defshalb wohl nicht überflüssig, noch für einige andere Substanzen die Resultate der Versuche, welche ebenso wie die vorher besprochenen angestellt wurden, hier zusammenzustellen.

Tabelle II. — Diffusion 10 procentiger Lösungen, in 14 Tagen.

Nr. der Schichte*)	Schwefels. Magnesia bei 10°	Albumin bei 13-13°,5	Caramel bei 10-11°
1.	0,007		
2.	0,011		
3.	0,018		
4.	0,027		
5.	0,049		
6.	0,085	....	0,003
7.	0,133	....	0,005
8.	0,218	0,010	0,010
9.	0,331	0,015	0,023
10.	0,499	0,047	0,033
11.	0,730	0,113	0,075
12.	1,022	0,343	0,215
13.	1,383	0,855	0,705
14.	1,803	1,892	1,725
15. 16.	3,684	6,725	7,206
	10,000	10,000	10,000

*) von oben nach unten gezählt.

Die schwefelsaure Magnesia war wasserfrei. Das Albumin war nach Wurtz' Verfahren gereinigt. Das Caramel war theilweise durch Fällung mittelst Alkohol, wie Fremy empfohlen, und weiter noch durch andere später zu besprechende Mittel gereinigt. Man wird bemerken, dafs die Diffusion der schwefelsauren Magnesia mit der in einer früheren Tabelle (S. 11) gegebenen des Zuckers grofse Aehnlichkeit zeigt, nur etwas weniges hinter dieser zurückbleibt. Dafs diese beiden Substanzen ähnliche Diffusibilität besitzen, ergaben schon die in früheren Abhandlungen mitgetheilten Beobachtungen. Wie die Diffusion kleiner wird, wenn man von diesen Krystalloïdsubstanzen zu den Colloïdsubstanzen Gerbsäure, Albumin und Caramel übergeht, tritt in sehr auffallender Weise hervor. Die Erhebung in der Flüssigkeitssäule, welche durch Albumin oder durch Caramel erreicht wird, ist in der That eine sehr mäfsige, im Vergleich mit der von krystallinischen

Substanzen. Von dem Albumin, welches besonderes Interesse beansprucht, wurde in den sieben obersten Schichten Nichts gefunden; es trat im Betrag von 0,010 Grm. in der achten, von 0,015 in der neunten, von 0,047 in der zehnten, von 0,113 in der elften, von 0,343 in der zwölften Schichte auf, während der bei weitem gröfste Theil in den vier untersten Schichten blieb. Das diffundirte Albumin hatte seine Gerinnbarkeit nicht eingebüfst, war auch in anderer Beziehung nicht verändert. Wir werden alsbald sehen, dafs die Diffusion von Zucker in zwei Tagen so weit vorschreitet, wie die des Albumins nach den obigen Versuchen in vierzehn Tagen (vgl. Tabelle IV).

Die Diffusion des Caramels ist, unter den hier betrachteten Substanzen, die allerlangsamste, und geht in vierzehn Tagen nicht viel weiter vor sich, wie die des Zuckers in Einem Tag.

Es erschien als nützlich, Uebersichten für das Vorschreiten der Diffusion zu besitzen, für eine oder zwei ausgewählte Substanzen und für verschiedene Zeiträume, so dafs für diese Substanzen der zunehmende Gang der Diffusion sich übersehen läfst. Eine solche Uebersicht für Eine Substanz giebt einen Mafsstab ab für die vergleichende Betrachtung vereinzelter Versuche über die Diffusion anderer Substanzen. Die zur Gewinnung solcher Uebersichten gewählten Substanzen waren Chlornatrium und Rohrzucker.

Tabelle III. — Diffusion einer 10 procentigen Chlornatriumlösung in verschiedenen Zeiträumen.

Nr. der Schichte	In 4 Tagen bei 9-10°	In 5 Tagen bei 11°,75	In 7 Tagen bei 9°	In 14 Tagen bei 10°
1.	0,004	0,004	0,013	0,104
2.	0,004	0,006	0,017	0,129
3.	0,005	0,011	0,028	0,162
4.	0,011	0,020	0,051	0,198
5.	0,023	0,040	0,081	0,267
6.	0,040	0,075	0,134	0,340
7.	0,080	0,134	0,211	0,429
8.	0,145	0,233	0,318	0,535
9.	0,261	0,368	0,460	0,654
10	0,436	0,589	0,640	0,766
11.	0,706	0,762	0,850	0,881
12.	1,031	1,090	1,057	0,991
13.	1,416	1,357	1,317	1,090
14.	1,815	1,697	1,527	1,187
15. 16.	4,023	3,613	3,284	2,266
	10,000	9,999	9,998	9,999

Tabelle IVa. — Diffusion einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung in verschiedenen Zeiträumen.

Nr. der Schichte	In 1 T. bei 10°,75	In 2 T. bei 10°	In 6 T. bei 9°	In 7 T. bei 9°	In 8 T. bei 9°	In 14 T. bei 10°
1.	....	....	0,001	0,002	0,002	0,005
2.	....	....	0,002	0,002	0,003	0,008
3.	....	....	0,002	0,003	0,003	0,012
4.	....	....	0,002	0,004	0,004	0,016
5.	....	....	0,003	0,004	0,007	0,030
6.	....	....	0,005	0,007	0,012	0,059
7.	....	....	0,011	0,020	0,031	0,102
8.	0,002	0,002	0,024	0,051	0,072	0,180
9.	0,002	0,008	0,071	0,121	0,154	0,305
10.	0,005	0,027	0,170	0,260	0,304	0,495
11.	0,024	0,107	0,376	0,507	0,555	0,740
12.	0,133	0,344	0,727	0,897	0,858	1,075
13.	0,597	0,930	1,282	1,410	1,365	1,435
14.	1,850	1,940	1,930	1,950	1,955	1,758
15. 16.	7,386	6,641	5,392	4,760	4,674	3,783
	9,999	9,999	9,998	9,998	9,999	10,003

Die Uebersicht über die Diffusion des Chlornatriums kann Vergleichungspunkte abgeben für metallische Salze, Säuren

und andere mit hohem Diffusionsvermögen ausgestattete Substanzen, während die Uebersicht für den Zucker nützlicher für die Vergleichung der Diffusion organischer und anderer weniger diffusibeler Substanzen anzuwenden sein wird. Vergleicht man beide Tabellen miteinander, so ergiebt sich, dafs in 14 Tagen die Diffusion des Zuckers weiter vorgeschritten ist als die des Chlornatriums in 4 Tagen, aber weniger weit als die des letzteren Salzes in 5 Tagen. Die Diffusion des Chlornatriums ist ziemlich nahe dreimal so grofs oder geht dreimal so rasch vor sich, als die des Zuckers.

Folgende Versuche wurden angestellt mit Salzsäure und mit Chlornatrium bei etwas niedrigerer Temperatur und für ungleiche Zeiten, welche jedoch nahezu gleiche Diffusion für beide Substanzen ergaben :

Tabelle IV b. — 10procentige Lösungen.

Nr. der Schichte	Salzsäure 3 Tage bei 5°	Chlornatrium 7 Tage bei 5°
1.	0,003 Grm.	0,003 Grm.
2.	0,006 „	0,009 „
3.	0,012 „	0,010 „
4.	0,022 „	0,026 „
5.	0,043 „	0,055 „
6.	0,086 „	0,082 „
7.	0,162 „	0,165 „
8.	0,308 „	0,270 „
9.	0,406 „	0,403 „
10.	0,595 „	0,595 „
11.	0,837 „	0,823 „
12.	1,080 „	1,085 „
13.	1,163 „	1,270 „
14.	1,578 „	1,615 „
15. 16.	3,699 „	3,589 „
	10,000	10,000

Die Diffusion der Salzsäure in drei Tagen stimmt sehr nahe mit der des Chlornatriums in sieben Tagen überein. Die Zeiten gleicher Diffusion für diese beiden Substanzen bei der Versuchstemperatur verhalten sich also wie 1 (Salzsäure) : 2,33

(Chlornatrium). Salzsäure und die analogen Wasserstoffsäuren sind, nebst anderen einbasischen Säuren, die diffusibelsten bekannten Substanzen. Die allgemeinen Resultate verschiedener Versuchsreihen lassen sich annähernd durch folgende Zahlen ausdrücken :

Zeiten gleicher Diffusion (annäherungsweise) :

Salzsäure	1
Chlornatrium	2,33
Zucker	7
Schwefels. Magnesia	7
Eiweifs	49
Caramel	98

Es gewährt Interesse zu beobachten, welchen Einflufs die verschiedene Natur der Flüssigkeit, in welcher die Diffusion stattfindet, auf dieselbe ausübt. Bei allen vorhergehenden Versuchen war diese Flüssigkeit Wasser; bei den zunächst folgenden ersetzte ich das Wasser durch Alkohol. Zwei Substanzen liefs ich in gewöhnlicher Weise diffundiren, löste sie aber in Alkohol und brachte die Lösungen unter eine Säule derselben Flüssigkeit in das cylindrische Glasgefäfs. Der Alkohol war vom spec. Gew. 0,822 (90procentig).

Tabelle V a. — Diffusion 10procentiger Lösungen von Jod und essigsaurem Kali, in Alkohol, in 7 Tagen :

Nr. der Schichte	Jod bei 14°	Essigs. Kali bei 14-15°
1.	0,028	0,055
2.	0,033	0,057
3.	0,046	0,061
4.	0,038	0,063
5.	0,037	0,064
6.	0,039	0,066
7.	0,081	0,070
8.	0,143	0,071
9.	0,263	0,072
10.	0,417	0,095
11.	0,637	0,285
12.	0,936	0,619
13.	1,235	1,157
14.	1,506	1,907
15. 16.	4,561	5,358
	10,000	10,000

Tabelle V b. — Diffusion einer 10procentigen Harzlösung, in Alkohol, in 7 Tagen, bei 14°,5.

Nr. der Schichte	Diffusat in Grm.
1.	0,017
2.	0,017
3.	0,018
4.	0,017
5.	0,019
6.	0,020
7.	0,022
8.	0,024
9.	0,025
10.	0,080
11.	0,210
12.	0,498
13.	0,992
14.	1,700
15 u. 16.	6,341
	10,000

Die Versuche wurden bei Lichtabschlufs angestellt, und es ist kein Grund vorhanden zu glauben, dafs das Jod auf den Alkohol chemisch eingewirkt habe. Die Diffusion ist bei dem Jod weiter vorgeschritten als bei dem essigsauren Kali, aber bei beiden Substanzen nur einen mäfsigen Betrag ausmachend, was die aus früheren mit Gläschen angestellten Versuchen abgeleitete Folgerung bestätigt, dafs die Diffusion in Alkohol langsamer als in Wasser vor sich geht. Die kleinen Mengen Jod, welche in den sechs obersten Schichten gefunden wurden, sind unter sich nahezu gleich grofs und wurden ohne Zweifel zufällig in die Höhe gebracht, in Folge der Leichtbeweglichkeit des Alkohols und seiner, die des Wassers bei der nämlichen niedrigen Temperatur weit übersteigenden Ausdehnbarkeit durch die Wärme. Die Diffusion läfst sich also als auf die untersten neun Schichten beschränkt betrachten, und ist der, welche Zucker in Wasser in acht Tagen zeigt, sehr ähnlich.

Die Diffusion des essigsauren Kali's ist noch weniger weit vorgeschritten wie die des Jods und wahrscheinlich auf die

sechs untersten Schichten beschränkt, da das in den höheren Schichten gefundene Salz eine Vertheilung zeigt, wie wenn es dahin nicht durch Diffusion sondern durch eine Bewegung der Flüssigkeit in Folge von Ausdehnung durch Wärme gekommen wäre. Die für sieben Tage beobachtete Diffusion des essigsauren Kali's in Alkohol kommt der des Zuckers in Wasser für sechs Tage nahe (vgl. Tabelle IV a).

Ich gehe nun über zu Versuchen, welche die gleichzeitige Diffusion von zwei Substanzen in derselben Flüssigkeit betreffen. Die grofse Aufgabe dieser Versuche war, Salze von ungleicher Diffusibilität von einander zu trennen, und die Anwendbarkeit der Diffusion als eines Scheidungsmittels zu erproben. Wenn ein Gemische von zwei Salzen auf den Boden des cylindrischen Diffusionsgefäfses gebracht wird, so läfst sich erwarten, dafs die Salze nahezu eben so, wie wenn sie einzeln angewendet werden, diffundiren, so dafs das diffusibelere Salz rascher wandert und sich zuerst und stets in gröfserer Menge in den oberen Schichten zeigt. Meine früheren Versuche, wo ich Salze aus Gläschen in überstehendes Wasser diffundiren liefs, hatten in der That ergeben, dafs die Ungleichheit in dem Diffusionsvermögen bei gemischten Salzen vergröfsert ist und die wirklich eintretende Scheidung derselben somit diejenige übertrifft, welche man nach den relativen Diffusionsvermögen der gemischten Substanzen erwarten sollte. Chlorkalium und Chlornatrium diffundiren, nach den früheren Versuchen, ungefähr im Verhältnifs von 1 zu 0,841. Sie eignen sich somit zu Versuchen darüber, wie weit eine Scheidung auf Grund dieses ziemlich geringen Unterschieds in der Diffusibilität bewirkt werden kann. Ein Gemisch von je 5 Grm. beider Salze, wie bei den anderen Versuchen in 100 CC. Wasser gelöst, wurde der Diffusion unterworfen.

Tabelle VI. — Diffusion einer Lösung mit 5 pC. Chlorkalium und 5 pC. Chlornatrium, in 7 Tagen, bei 12 bis 13°.

Nr. der Schichte	Chlorkalium	Chlornatrium	Zusammen
1.	0,018	0,014	0,032
2.	0,025	0,015	0,040
3.	0,044	0,014	0,058
4.	0,075	0,017	0,092
5.	0,101	0,034	0,135
6.	0,141	0,063	0,204
7.	0,185	0,104	0,289
8.	0,252	0,151	0,403
9.	0,330	0,212	0,542
10.	0,349	0,351	0,700
11.	0,418	0,458	0,876
12.	0,511	0,559	1,070
13.	0,552	0,684	1,236
14.	0,615	0,772	1,387
15. 16.	1,385	1,551	2,936
	5,001	4,999	10,000

In dem oberen Theil dieser Tabelle tritt das Chlorkalium stets vorwaltend auf, doch in den ersten drei Schichten nicht in dem Grade wie in der vierten. Diese Ungleichheit mag theilweise auf mechanischer Vertheilung der gemischten Lösung beruhen, aber hauptsächlich, glaube ich, ist sie Fehlern in der Analyse zuzuschreiben, einem Verlust an Chlorkalium nämlich, welcher bei Bestimmung kleiner Mengen dieses Salzes mittelst Platinchlorid nur schwer zu vermeiden ist. Von 92 Milligrm. Salz, die in der vierten Schichte gefunden wurden, sind 75 Milligrm., oder 81,5 pC., Chlorkalium. Die ersten sechs Schichten zusammen enthielten 561 Milligrm. Salz, darin 404 Milligrm. oder 72 pC. Chlorkalium. Man mufs bis in die zehnte Schichte herabsteigen, um gleiche Mengen beider Salze zu finden. Das Verhältnifs wird dann das umgekehrte, sofern in den unteren Schichten das Chlornatrium vorwaltet.

Offenbar hätte sich der vorhergehende Versuch in der Art leiten lassen, dafs Chlorkalium wegdiffundirt und eine Mischung zurückgeblieben wäre, in welcher Chlornatrium in

eben solchem relativem Ueberschufs, wie er hier für das Chlorkalium gefunden wurde, enthalten gewesen wäre.

Ferner hätte man die gemischte Lösung, von deren Salzgehalt das Chlorkalium 72 pC. ausmachte, wiederum in derselben Weise diffundiren lassen können. Bei einem Versuch, welcher mit einer gemischten Lösung von 7,5 Grm. Chlorkalium und 2,5 Grm. Chlornatrium angestellt wurde, ergaben die sechs obersten Schichten 640 Milligrm. Salz, worin 610 Milligrm. oder 95,3 pC. Chlorkalium. Offenbar würde sich durch hinreichend oftmalige Wiederholung dieser Rectification durch Diffusion ein Theil des diffusibeleren Salzes zuletzt nahezu rein erhalten lassen.

Das vorhergehende Beispiel verdeutlicht, wie ungleich diffusibele Metalle oder Basen geschieden werden können; das folgende Beispiel zeigt andererseits die Scheidung ungleich diffusibeler Säuren, die mit derselben Base vereinigt sind. Chlornatrium und schwefelsaures Natron diffundiren nach meinen früheren Versuchen, wo jedes Salz für sich der Diffusion aus einem Gläschen in überstehendes Wasser überlassen war, im Verhältnifs wie 1 zu 0,707.

Tabelle VII. — Diffusion einer Lösung mit 5 pC. Chlornatrium und 5 pC. wasserfreiem schwefelsaurem Natron, in 7 Tagen, bei 10 bis 10°,75.

Nr. der Schichte	Chlornatrium	Schwefels. Natron	Zusammen
1.	0,009	....	0,009
2.	0,013	0,001	0,014
3.	0,024	0,002	0,026
4.	0,038	0,003	0,041
5.	0,060	0,006	0,066
6.	0,095	0,012	0,107
7.	0,141	0,029	0,170
8.	0,203	0,059	0,262
9.	0,278	0,115	0,393
10.	0,360	0,205	0,565
11.	0,473	0,317	0,790
12.	0,560	0,507	1,067
13.	0,637	0,694	1,331
14.	0,718	0,909	1,627
15. 16.	1,390	2,141	3,531
	4,999	5,000	9,999

Hier ist die Scheidung noch mehr hervortretend als vorher bei dem Versuch mit verschiedenen Basen. Die sechs obersten Schichten enthielten 263 Milligrm. Salz, darin 239 Milligrm. d. i. 90,8 pC. Chlornatrium. Der Salzgehalt der obersten acht Schichten beträgt 695 Milligrm, und davon sind 583 Milligrm. oder 83,9 pC. Chlornatrium.

Wie lange man die Diffusion in einer Flüssigkeitsäule von begrenzter Höhe, so wie es bei diesen Versuchen der Fall war, dauern lassen soll, um möglichst Scheidung zu bewirken, ist eine erhebliche Frage, die nur durch Versuche beantwortet werden kann. Der letzte Versuch wurde defshalb wiederholt, nur mit der Abänderung, dafs er doppelt so lange Zeit dauern gelassen wurde.

Tabelle VIII. — Diffusion einer Lösung mit 5 pC. Chlornatrium und 5 pC. wasserfreiem schwefelsaurem Natron, in 14 Tagen, bei 10 bis 11°.

Nr. der Schichte	Chlornatrium	Schwefels. Natron	Zusammen
1.	0,077	0,005	0,082
2.	0,089	0,009	0,098
3.	0,105	0,014	0,119
4.	0,130	0,026	0,156
5.	01,61	0,044	0,205
6.	0,199	0,072	0,271
7.	0,240	0,111	0,351
8.	0,289	0,173	0,462
9.	0,337	0,241	0,578
10.	0,392	0,334	0,726
11.	0,433	0,433	0,866
12.	0,487	0,539	1,029
13.	0,525	0,646	1,171
14.	0,555	0,745	1,300
15. 16.	0,979	1,609	2,588
	4,998	5,001	9,999

Das in den drei obersten Schichten enthaltene Salz beträgt 299 Milligrm., wovon 271 Milligrm. oder 90,6 pC. Chlornatrium. Die obersten fünf Schichten ergaben 660 Milligrm. Salz, wovon 562 Milligrm. oder 85,1 pC. Chlornatrium. Diese

Verhältnisse sind nicht unähnlich denen, welche sich aus der vorhergehenden Tabelle ableiten, und zeigen, dafs für die Scheidung nur wenig durch die Ausdehnung der Versuchsdauer von sieben Tagen auf das Doppelte gewonnen wird, wenn man nämlich nicht zugleich die Höhe der Flüssigkeitssäule gröfser sein läfst.

Es verlohnt sich wohl der Mühe, zu untersuchen, ob die Scheidung von zwei ungleich diffusibelen Metallen dadurch begünstigt werden kann, dafs man ihre Säure oder ihre Verbindungsform eine andere sein läfst; ob z. B. sich Kalium und Natrium nicht in beträchtlicherer Weise von einander scheiden, wenn man sie als Oxydhydrate anwendet, als es für die Chlorverbindungen beobachtet wurde, da sich die Diffusibilitäten der ersteren Verbindungen (nach den mit den einzelnen Substanzen ausgeführten Versuchen) verhalten wie 1 zu 0,7, die der letzteren aber wie 1 zu 0,841. Ich habe jedoch die Untersuchung in dieser Richtung nicht verfolgt.

Die Scheidung derselben Metalle läfst sich vielleicht auch noch in einer anderen Weise begünstigen. Bei den vorhergehenden Versuchen (Tabelle VI) waren die Metalle in Verbindung mit derselben Säure, oder vielmehr beide als Chloride, angewendet worden. Aber sie lassen sich auch in Verbindung mit verschiedenen Säuren anwenden, und diese Säuren können gleiche oder ungleiche Diffusibilität besitzen. In dem Fall, dafs beide Säuren gleich diffusibel sind, wie z. B. Salpetersäure und Salzsäure, ist nicht abzusehen, wefshalb die Säuren darauf, wie weit Scheidung erfolgt, abändernd einwirken sollten. Sind aber die Säuren ungleich diffusibel, so ist die Sache nicht so klar. Wird z. B. das Kalium als Chlorid und das Natrium als schwefelsaures Salz angewendet, so liefse sich wohl fragen, ob nicht die Diffusion des Kaliums durch das so sehr diffusibele Chlor, mit dem es verbunden ist, be-

günstigt und die des Natriums im Gegentheil durch das Verbundensein mit der so langsam diffundirenden Schwefelsäure verzögert werde. Wird also die Scheidung der Metalle bei Anwendung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, oder auch von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium, eine weiter gehende sein, als die bei Anwendung der beiden Chlorverbindungen oder auch der beiden schwefelsauren Salze sich ergebende? Die Untersuchung regt, wie man sofort sieht, die ganze Frage über die Vertheilung von Säuren und Basen in gemischten Salzlösungen auf. Sie wird erläutert durch eine Vergleichung der Diffusion eines Gemisches von schwefelsaurem Natron und Chlorkalium mit der eines Gemisches von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium, wo beide Salze in äquivalenten Mengen angewendet wurden.

Tabelle IX. — Diffusion einer Lösung mit 5,12 pC. Chlorkalium und 4,88 pC. schwefelsaurem Natron, in 7 Tagen, bei 14°.

Nr. der Schichte	Kalium	Schwefelsäure	Gesammtmenge d. Diffusats
1.	0,028	0,002	0,024
2.	0,035	0,002	0,030
3.	0,048	0,004	0,045
4.	0,064	0,009	0,066
5.	0,092	0,016	0,097
6.	0,128	0,032	0,149
7.	0,174	0,058	0,215
8.	0,242	0,105	0,316
9.	....	....	0,441
10.	....	....	0,615
11.	....	....	0,815
12.	....	....	1,042
13.	....	....	1,290
14.	....	....	1,517
15. 16.	....	....	3,346
			10,008

Tabelle X. — Diffusion einer Lösung mit 4,01 pC. Chlornatrium und 5,99 pC. schwefelsaurem Kali, in 7 Tagen, bei 14⁰.

Nr. der Schichte	Kalium	Schwefelsäure	Gesammtmenge d. Diffusats.
1.	0,028	0,002	0,023
2.	0,034	0,002	0,030
3.	0,049	0,004	0,044
4.	0,064	0,009	0,065
5.	0,092	0,015	0,096
6.	0,128	0,031	0,149
7.	0,172	0,059	0,219
8.	0,242	0,104	0,315
9.	....	....	0,435
10.	....	....	0,600
11.	....	....	0,797
12.	....	....	1,025
13.	....	....	1,261
14.	....	....	1,480
15. 16.	....	....	3,467
			10,016

Das Gewicht der gemischten Salze war immer 10 Grm. Die durch die zwei vorstehenden Tabellen dargelegten Diffusionen sind in überraschender Weise übereinstimmend und lassen sich in der That als identisch betrachten. Es geht daraus hervor, dafs die Diffusion der Metalle nicht beeinflufst wird durch die Säure, mit welcher sie verbunden sind. Das Resultat ist ganz in Einklang mit Berthollet's Anschauungsweise, nach welcher sich Säuren und Basen in derselben Lösung unter einander theilen, oder dafs in Lösung eine Mischung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron identisch ist mit einer Mischung von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium. Bei zwei Säuren, welche sehr ungleiche Verwandtschaft zu Basen haben, könnte das Resultat möglicherweise ein sehr verschiedenes sein.

II. *Einflufs der Temperatur auf die Diffusion.*

Die Diffusion wird durch Wärme befördert, und Scheidungen lassen sich demgemäfs bei höherer Temperatur in

kürzerer Zeit als bei niedrigerer Temperatur bewirken. In einer Reihe von Versuchen mit Salzsäure wurde die Diffusion dieser Substanz für 15°,55 und für drei um je 11°,11 höher liegende Temperaturen genau bestimmt. Es ergaben sich hieraus die Verhältnifszahlen:

Diffusion	der	Salzsäure	bei	15,55°	: 1
„	„	„	„	26,66	: 1,3545
„	„	„	„	37,77	: 1,7732
„	„	„	„	48,88	: 2,1812

Die Zunahmen in der Diffusibilität für gleiche Temperaturzunahmen — 0,3545, 0,4187 und 0,4080 — sind wahrscheinlich mit kleinen Versuchsfehlern behaftet, scheinen aber doch anzudeuten, dafs die Diffusion in einem etwas, wenn auch nicht viel stärkeren Verhältnifs zunimmt als die Temperatur. Der mittlere Zuwachs der Diffusibilität innerhalb der Temperaturgrenzen, welche diese Versuche einschliefsen, ist 0,03543 oder $^1/_{28}$ für 1°.

Die eben erwähnten Versuche wurden angestellt durch Diffusion einer 2procentigen Lösung von Salzsäure aus weitmündigen Gläschen in ein Gefäfs mit Wasser (Fig. 2), wie bei meinen früheren Untersuchungen *). Es wurden beobachtet die Zeiten, innerhalb welcher eine gleiche Menge Säure (0,777 Grm. aus drei Gläschen) durch Diffusion ausgetreten war. Diese Zeiten gleicher Diffusion waren 72 Stunden bei 15°,55, 53,15 Stunden bei 26°,66, 40,6 Stunden bei 37°,77, und 33 Stunden bei 48°,88.

Das Diffusat aus einer 2procentigen Chlorkaliumlösung war unter ähnlichen Umständen 0,6577 Grm.

in 101,75 Stunden bei 15°,55,
in 41,93 Stunden bei 48°,88.

*) Philos. Transactions f. 1850, 25; diese Annalen LXXVII, 129.

Das Diffusat aus einer 2procentigen Chlornatriumlösung war 0,6533 Grm.

in 124,75 Stunden bei 15°,55.
in 49,60 Stunden bei 48°,88.

Für gleiche Zeiten würde das Diffusat sein:

für Chlorkalium bei	15°,55	1
„ „ „	48°,88	2,426;
für Chlornatrium bei	15°,55	1
„ „ „	48°,88	2,5151.

Da das Verhältnifs zwischen den Diffusaten der Salzsäure bei denselben beiden Temperaturen wie 1 : 2,1812 war, so nimmt also die Diffusibilität der Säure bei steigender Temperatur weniger zu, als die der Salze; die des Chlornatriums auch etwas stärker als die des Chlorkaliums. Je diffusibeler eine Substanz ist, um so geringer scheint die Zunahme der Diffusibilität bei höherer Temperatur zu sein. Chlornatrium ist bei 48°,88 2½mal diffusibeler als bei 15°,55; hiernach ist die mittlere Zunahme der Diffusibilität für 1° 0,014 oder 1/71. Die Ungleichheit in der Diffusion, welche die drei eben genannten Substanzen bei niedriger Temperatur zeigen, wird also bei höheren Temperaturen kleiner; und man könnte glauben, dafs bei hohen Temperaturen die Diffusibilitäten einander gleich werden. Temperaturerhöhung scheint also nur den Vorgang der Diffusion zu beschleunigen, aber weiter nicht die Scheidung ungleich diffusibeler Substanzen zu begünstigen.

Die Resultate solcher Versuche werden weniger durch Temperaturwechsel gestört, falls dieser nur allmälig eintritt, als man erwarten könnte. Eine merkliche Scheidung von Salzsäure und Chlornatrium wurde erhalten, als eine 2 pC. von jeder dieser Substanzen enthaltende Lösung in ein cylindrisches Diffusionsgefäfs gegeben und dieses innerhalb 2 Stunden von 15°,55 auf 95° erwärmt und während 4 weiterer

Stunden bei der letzteren Temperatur erhalten wurde. Die Diffusion schien bei der höheren Temperatur etwa 6mal rascher zu erfolgen.

Bei niedrigen Temperaturen geht die Diffusion nur langsam vor sich. Das Diffusionsverhältnifs der folgenden Salze ergab sich bei den beiden angegebenen Temperaturen :

Für Chlorkalium	bei 5°,3 = 1 gesetzt,	bei 16°,6	= 1,4413
„ Chlornatrium	„ „ „ „ „	„ 17°,4	= 1,4232
„ salpeters. Natron	„ „ „ „ „	„ 17°,4	= 1,4475
„ salpeters. Silber	„ „ „ „ „	„ 17°,4	= 1,3914.

Temperaturerhöhung wirkt merklich ungleich auf die verschiedenen Salze ein; man wird aufserdem bemerken, dafs das Ueberwiegen des Chlorkaliums über das Chlornatrium, bezüglich der Diffusibilität, bei niedrigeren Temperaturen noch stärker hervortritt.

Innerhalb des durch die vorstehenden Versuche gegebenen Temperaturintervalls vermindert sich für eine Temperaturabnahme um 1° die Diffusibilität um 0,0246 oder $^{1}/_{40,7}$; sie ist, bei 17°,4 = 1 gesetzt, bei 5°,3 = 0,7026.

III. *Dialyse.*

Indem ich mich jetzt von der Diffusion der Flüssigkeiten in einem Wassercylinder wegwende, möchte ich zuerst noch die Diffusion von Krystalloïdsubstanzen durch eine gallertartige oder Colloïdsubstanz besprechen, und zwar namentlich für den Fall, wenn die Versuchsumstände möglichst wenig von den bei der ersteren Art von Diffusionsvorgängen eingehaltenen abweichen.

10 Grm. Chlornatrium und 2 Grm. von der aus Japan stammenden Substanz, welche Payen als Gelose bezeichnet, wurden in heifsem Wasser zu 100 CC. Flüssigkeit gelöst. In das leere Diffusionsgefäfs gebracht bildete diese Flüssigkeit nach dem Erkalten eine steife Gallerte, die den unteren Theil des cylindrischen Gefäfses erfüllte und natürlich 10 pC. Chlor-

natrium enthielt. Anstatt reines Wasser über diese Gallerte zu schichten, übergofs ich sie mit 700 CC. einer 2procentigen Lösung von derselben Gelose, welche Lösung fast bis zum Gallertigwerden abgekühlt war; das Gefäfs wurde nun sofort in eine Kältemischung gebracht, um dieses Erstarren zu Gallerte rascher eintreten zu lassen. Das Gefäfs mit seinem Inhalt blieb nun acht Tage lang bei 10⁰ ruhig stehen. Dann wurde die Gallerte aus dem Gefäfs in successiven Portionen, jede von 50 CC., in der Richtung von oben nach unten herausgenommen, und der Chlornatriumgehalt in den verschiedenen Schichten ermittelt. Die Resultate waren denen sehr ähnlich, die in einem mit reinem Wasser gefüllten Gefäfse erhalten waren. In der Gelose erschien die Diffusion in acht Tagen weiter vorgeschritten, als in Wasser in sieben Tagen, wie sich durch Vergleichung der in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen mit den für die Diffusion von Chlornatrium in Wasser bei fast derselben Temperatur erhaltenen (vgl. Tabelle III) ergiebt :

Tabelle XI. — Diffusion einer 10procentigen Chlornatriumlösung in Gelosegallerte, in 8 Tagen, bei 10⁰.

Nr. der Schichte	Diffusat, in Grm.
1.	0,015
2.	0,015
3.	0,026
4.	0,035
5.	0,082
6.	0,130
7.	0,212
8.	0,350
9.	0,486
10.	0,630
11.	0,996
12.	1,172
13.	1,190
14.	1,203
15. 16.	3,450
	9,992

Die Diffusion einer Krystalloïdsubstanz scheint somit in einer steifen Gallerte mit wenig oder gar nicht verringerter

Geschwindigkeit vor sich zu gehen. Durch Anwendung einer farbigen Krystalloïdsubstanz, wie zweifach-chromsaures Kali, läfst sich die allmälige Erhebung des Salzes bis zur obersten Schichte der Gallerte sehr schön veranschaulichen. Andererseits sieht man bei Anwendung einer farbigen Colloïdsubstanz, wie Caramel, dafs die Diffusion in die Gallerte selbst nach acht Tagen kaum begonnen hat. Die Diffusion eines Salzes in die feste Gallerte läfst sich als Cämentation in ihrer wirksamsten Form betrachten.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt über die Diffusion von Krystalloïdsubstanzen durch verschiedene dialytische Scheidewände, z. B. Stärkmehlgallerte, coagulirtes Eiweifs, Gummi-Traganth, wie auch thierischen Schleim und Pergamentpapier, und alle diese Versuche zeigten, wie wenig der Diffusionsvorgang durch die Dazwischenkunft einer Colloïdsubstanz beeinträchtigt wird. Salze zeigten die in anderer Weise für sie gefundenen relativen Diffusibilitäten unverändert. Dieselbe partiale Scheidung gemischter Salze wurde beobachtet, wie sie bei der Diffusion in Wasser gefunden worden war. Als z. B. eine Mischung gleicher Theile Chlorkalium und Chlornatrium auf den Dialysator gebracht wurde, enthielt das erste Zehntheil des hindurchgegangenen Salzgemisches 59,17 pC. Chlorkalium und 40,83 pC. Chlornatrium. Auch Doppelsalze, wie Alaun und schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, welche sich in zwei ungleich diffusibele Salze spalten können, unterlagen auf dem Dialysator beträchtlicher Zersetzung, wie bei Diffusion in eine überstehende Wassersäule. Die Wirkung erhöhter Temperatur, die Diffusion zu beschleunigen, stellte sich jedoch bei der Dialyse, mindestens wenn eine aus Pergamentpapier bestehende Scheidewand angewendet wurde, geringer heraus. So ergaben sich die relativen Diffusionen einer 2procentigen Chlornatriumlösung in je 3 Stunden :

		Verhältnifs:
bei 10° :	0,738 Grm.	1
bei 20° :	0,794 „	1,07
bei 30° :	0,892 „	1,20
bei 40° :	1,017 „	1,37

Hätte die Diffusion in Wasser allein, ohne Scheidewand, stattgefunden, so würde sie durch die nämliche Temperaturerhöhung auf das Doppelte, anstatt wie bei diesen Versuchen nur um ein Dritttheil, vergröfsert worden sein.

Das kleine glockenförmige Glasgefäfs (Fig. 3 auf Tafel I), welches ich früher als ein Osmometer anwendete, liefs sich auch zweckmäfsig zu dialytischen Versuchen benutzen. Ich habe es in zwei verschiedenen Gröfsen, mit 3,14 und mit 4,44 engl. Zoll Durchmesser, angewendet; die dialytischen Scheidewände hatten bei diesen beiden Apparaten nahezu $^1/_{100}$ und $^2/_{100}$ Quadratmeter (15,6 und 7,8 Quadratzoll) Fläche. Bei Anwendung von 100 CC. (dem gewöhnlich zum Versuch genommenen Volum) Flüssigkeit überdeckte diese die Scheidewand in dem kleineren Apparat etwa 20^{mm} (0,8 Zoll) und in dem gröfseren 10^{mm} (0,4 Zoll) hoch. Je dünner die Schichte, desto erschöpfender ist die Diffusion innerhalb einer gegebenen Zeit. Es ist im Allgemeinen nicht rathsam, die Flüssigkeitsschichte auf der Scheidewand höher als 10 bis 12^{mm} sein zu lassen, wenn man eine beträchtliche Diffusion innerhalb 24 Stunden wünscht. Folgende practische Bemerkungen werden für solche Fälle nützlich befunden werden, wo der Dialysator wirklich zu Scheidungen angewendet werden soll; sie beziehen sich auf eine Scheidewand aus Pergamentpapier, als die zweckmäfsigste.

Bei Anwendung einer 2procentigen Chlornatriumlösung, welche 2 Grm. dieses Salzes enthielt und eine Scheidewand von nahezu 0,01 Quadratmeter Fläche 10^{mm} hoch überdeckte, betrug das in 5 Stunden diffundirte Salz 0,75 Grm., und das in 24 Stunden diffundirte 1,657 Grm., so dafs im letzteren

Falle 0,343 Grm. oder 17,1 pC. von der ursprünglich angewendeten Menge zurück geblieben waren. Folgende Versuche, die mit demselben Apparat und derselben Lösung angestellt wurden, zeigen, wie die Wirkung mit der Verkleinerung des Volums der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit gröfser wird. Die Menge Salz, welche in 24 Stunden durch Diffusion austrat, betrug

bei Anwendung von 100 CC. Lösung	86 pC.
„ „ „ 50 „ „	92 „
„ „ „ 25 „ „	96 „

Bei allen Versuchen war das Volum des äufseren Wassers, in welches das Salz diffundirte, beträchtlich, nämlich 5- bis 10mal gröfser als das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit, und das äufsere Wasser wurde während der Dauer des Versuches erneuert. Ein viel kleineres Volum äufseren Wassers genügt, wenn die Erneuerung desselben in Zwischenräumen von nur wenigen Stunden stattfindet. Die Temperatur war 10 bis 12°. Man wird bemerken, dafs die angegebenen Volume Flüssigkeit Höhen derselben im Dialysator von 0,4, 0,2 und 0,1 Zoll entsprechen.

Auch die Zeit, innerhalb deren die Wanderung durch die Dicke des Pergamentpapiers stattfindet, läfst sich beobachten. Ich will Folgendes, was bemerkenswerth scheint, hier mittheilen.

Von dem bei diesen Versuchen immer gebrauchten Pergamentpapier wog 1 Quadratmeter trocken 67 Grm. und mit Wasser beladen 108,6 Grm. Nimmt man als das spec. Gewicht der Cellulose die Zahl 1,46 (das spec. Gewicht der Faser der leichteren Holzarten), so ergiebt sich für das feuchte Pergamentpapier die Dicke = 0,0877 oder $^1/_{11,41}$ Millimeter. So dünnes Pergamentpapier ist sehr durchscheinend. Stärkmehlgallerte, welche mit Lackmus schwach blau gefärbt war, wurde mittelst eines Pinsels auf die eine Seite des feuchten Pergament-

papiers aufgetragen. Dann wurde sofort ein Tropfen Wasser, welches $^{1}/_{1000}$ Thl. Salzsäure enthielt, auf der Fingerspitze an die andere (untere) Seite des Papiers gebracht. Die Zeit, welche die Säure brauchte um auf das Lackmus einzuwirken, betrug in fünf sich folgenden Versuchen 6, 6, 5,5, 6 und 5 Secunden. Das Mittel ist 5,7 Secunden, welche Zeit somit von 1000fach verdünnter Salzsäure gebraucht wird, um durch Diffusion 0,0877 Millimeter weit geführt zu werden. Die Temperatur war 15°.

Bei zweimal so stark verdünnter Salzsäure (Wasser, welches 0,0005 Chlorwasserstoff enthält) war die mittlere Durchgangszeit 10,4 Secunden oder nahezu das doppelte der bei den vorhergehenden Versuchen gebrauchten Zeit.

Wasser, welches $^{1}/_{1000}$ Schwefelsäure (welche Säure weniger rasch diffundirt als Salzsäure) enthielt, röthete das Lackmus in 9,1 Secunden, und wenn noch einmal so stark verdünnt in 16,5 Secunden.

Diese Resultate werden, wie ich glaube, nicht etwa beeinflufst durch eine merkliche Diffusion des Lackmus. Die Diffusion dieses Farbstoffs in einer Colloïdsubstanz geht so langsam vor sich, dafs man sie gar nicht zu berücksichtigen braucht. Das Lackmus kommt also der Säure nicht auf ihrem Wege entgegen, sondern die Säure durchwandert die ganze durch die Dicke des Pergamentpapiers gegebene Strecke. Nach den ersten Versuchen, welche ich oben anführte, ist die Geschwindigkeit der Diffusion der schon 1000fach verdünnten Salzsäure in Wasser 0,0154^{mm} in der Secunde oder 0,924^{mm} in der Minute.

Die folgenden dialytischen Versuche mögen hier defshalb, weil sie practisches Interesse bieten, mitgetheilt werden. Sie wurden alle unter Anwendung des kleineren Osmometers ausgeführt, mit je 100 CC. Lösung von 10 Grm. einer der verschiedenen Substanzen. Die Fläche der Pergamentpapier-

Scheidewand betrug 0,005 Quadratmeter, und die Höhe der hineingebrachten Flüssigkeitsschichte 20mm. Die der Diffusion unterworfenen Substanzen waren sämmtlich Krystalloïde, mit Ausnahme des arabischen Gummi's.

Tabelle XII. — Dialyse durch Pergamentpapier, in 24 Stunden, bei 10 bis 15°.

10 procentige Lösungen	Diffusat in Grm.	Relatives Diffusat	Osmose, in Grm. Wasser.	Relative Osmose
Arabisches Gummi	0,029	0,004	5,0	0,263
Stärkmehlzucker	2,000	0,266	17,0	0,894
Rohrzucker	1,607	0,214	15,3	0,805
Milchzucker	1,387	0,185	15,0	0,789
Mannit	2,621	0,349	17,6	0,926
Glycerin	3,300	0,440	17,6	0,926
Alkohol	3,570	0,476	7,6	0,400
Stärkmehlzucker (2. Versuch)	2,130	0,284	16,8	0,884
Chlornatrium	7,500	1	19,0	1

Die Versuche wurden sämmtlich mit derselben Pergamentpapier-Scheidewand angestellt und zwar in der durch die Tabelle angegebenen Ordnung (arabisches Gummi zuerst und Chlornatrium zuletzt). Nach jedem Versuch wurde das Diffusionsgefäfs zur Reinigung der Scheidewand 24 Stunden lang in Wasser getaucht, und dann erst zur Anstellung eines neuen Versuchs geschritten. Der Versuch über die Diffusion des Stärkmehlzuckers wurde zweimal, erst bald im Anfang und dann gegen das Ende der Versuchsreihe, angestellt, mit nur wenig abweichenden Resultaten, so dafs die Wirksamkeit des Pergamentpapiers als eine sehr gleichförmig bleibende sich herausstellt; es diffundirten bei dem ersten Versuche 2 Grm., bei dem zweiten 2,13 Grm., und doch war zwischen diesen beiden Versuchen das Pergamentpapier volle 14 Tage mit Wasser oder einer anderen Lösung in Berührung gewesen.

Eine Schichte thierischen Schleims, einem Schweinsmagen entnommen, von 12mm Dicke (10 Grm. feuchter Schleim auf 0,005 Quadratmeter Fläche), wurde zwischen zwei Calico-

stücken an den bei den vorhergehenden Versuchen gebrauchten Diffusionsapparat, an die Stelle der Pergamentpapier-Scheidewand, angebracht.

Tabelle XIII. — Dialyse durch thierischen Schleim, in 25 Stunden, bei 10 bis 15°.

10 procentige Lösungen	Diffusat in Grm.	Relatives Diffusat	Osmose in Grm. Wasser
Arabisches Gummi	0,023	0,004	+ 2,9
Stärkmehlzucker	1,821	0,360	+ 7,6
Rohrzucker	1,753	0,347	+ 4,6
Milchzucker	1,328	0,262	+ 7,1
Mannit	1,895	0,375	+ 5,0
Alkohol	2,900	0,573	+ 7,2
Stärkmehlzucker	1,765	0,349	+ 7,0
Glycerin	2,554	0,505	+ 7,5
Chlornatrium	5,054	1	— 0,2

Die relativen Diffusibilitäten der verschiedenen Substanzen ergeben sich in den beiden Tabellen ziemlich übereinstimmend, und auch ziemlich nahekommend den für die Diffusion in reinem Wasser gefundenen Resultaten. Das Einschalten einer aus einer Colloïdsubstanz bestehenden Scheidewand hat die Diffusion keiner der genannten Substanzen, mit Ausnahme des zu den Colloïdsubstanzen gehörigen Gummi's, erheblich gehindert.

Im Folgenden stelle ich die für die Diffusion verschiedener anderer organischer (Krystalloïd- und Colloïd-) Substanzen durch eine Pergamentpapier-Scheidewand gefundenen Resultate, verglichen mit der des Chlornatriums, zusammen. Das gröſsere Osmometer (vgl. S. 31) wurde angewendet; die Pergamentpapier-Scheidewand wurde nun bei jedem Versuch erneuert. Die Menge der in Lösung angewendeten Substanz betrug 2 Grm., die Höhe der Flüssigkeitsschichte in dem Dialysator 10^{mm} und die Fläche der Scheidewand 0,01 Quadratmeter.

Tabelle XIV. — Dialyse durch Pergamentpapier, in 24 Stunden, bei 12°.

2 procentige Lösungen	Diffusat, in Grm.	Relatives Diffusat
Chlornatrium	1,657	1
Pikrinsäure	1,690	1,020
Ammoniak	1,404	0,847
Theïn	1,166	0,703
Salicin	0,835	0,503
Rohrzucker	0,783	0,472
Amygdalin	0,517	0,311
Quercitron-Extract	0,305	0,184
Campecheholz-Extract	0,280	0,168
Catechu	0,265	0,159
Cochenille-Extract	0,086	0,051
Galläpfel-Gerbsäure	0,050	0,030
Lackmus-Extract	0,033	0,019
Gereinigter Caramel	0,009	0,005

Pikrinsäure und Theïn wurden in Wirklichkeit aus 1 procentigen Lösungen diffundirt und die dabei gefundenen Zahlen mit 2 multiplicirt. Die krystallisirbaren Substanzen: Theïn, Salicin und Amygdalin, ergeben ein beträchtlich gröfseres Diffusionsvermögen als Galläpfel-Gerbsäure oder Gummi, wie bereits dargethan worden war. Solche Verschiedenheiten im Verhalten bei der Diffusion können wohl die Abscheidung der näheren Bestandtheile von Pflanzen erleichtern.

IV. *Darstellung von Colloïdsubstanzen durch Dialyse.*

Manche Colloïdsubstanzen lassen sich mit grofsem Vortheil dadurch reinigen, dafs man sie auf den Dialysator bringt; begleitende Krystalloïdsubstanzen werden entfernt und die Colloïdsubstanz bleibt rein zurück. Die Reinigung löslicher Colloïdsubstanzen läfst sich selten nur durch andere bekannte Mittel bewirken und die Dialyse giebt offenbar das beste Verfahren ab, solche Substanzen frei von Krystalloïdsubstanzen darzustellen.

Lösliche Kieselsäure. — Eine Lösung von Kieselsäure wird erhalten durch Zusatz von kieselsaurem Natron zu verdünnter Salzsäure, wobei die letztere in grofsem Ueberschufs

gelassen wird. Aufser Salzsäure enthält eine solche Lösung auch noch Chlornatrium, welches Salz die Kieselsäure beim Erhitzen der Lösung zum Gelatiniren bringt und auch sonst noch verändernd auf ihre Eigenschaften einwirkt. Als nun solche Kieselsäurelösung in einen Dialysator mit Pergamentpapier-Scheidewand, wie sonst 10^{mm} hoch, gegossen wurde, verlor sie in 24 Sunden 5 pC. von ihrem Kieselsäuregehalt und 86 pC. von ihrem Salzsäuregehalt. Nach viertägigem Verweilen auf dem Dialysator wurde die Flüssigkeit nicht mehr durch salpetersaures Silber getrübt; der ganze Gehalt an Chlorverbindungen war weggegangen ohne weiteren Verlust an Kieselsäure. Bei einem anderen Versuch wurden 112 Grm. kieselsaures Natron, 67,2 Grm. wasserfreie Salzsäure und 1000 CC. Wasser zusammengebracht und in Lösung in einen glockenförmigen, 10 Zoll im Durchmesser habenden Dialysator gebracht; nach 4 Tagen betrug das Volum der Lösung, in Folge osmotischer Wirkung, 1235 CC. (Colloïdsubstanzen zeigen im Allgemeinen grofse osmotische Wirksamkeit). Die Lösung gab nun mit salpetersaurem Silber keine Fällung und enthielt 60,5 Grm. Kieselsäure; 6,7 Grm. dieser Substanz waren weggegangen. Die Lösung enthielt 4,9 pC. Kieselsäure.

Die auf diese Art erhaltene reine Lösung von Kieselsäure läfst sich in einem Kolben kochen und beträchtlich concentriren, ohne Veränderung zu erleiden; wird sie aber in einem offenen Gefäfs erhitzt, so bildet sich leicht ein Ring von unlöslicher Kieselsäure am Rande der Flüssigkeit, und dieser läfst dann bald das Ganze gelatiniren. Die reine Lösung von Kieselsäurehydrat ist klar und farblos, und, selbst bei einem Gehalt von 14 pC. Kieselsäure, nicht im Geringsten zähflüssig. Die Lösung bleibt um so länger unverändert, je länger sie dialytisch behandelt wurde und je reiner sie ist. Aber auch solche Lösung läfst sich, ausgenommen wenn sie beträchtlich verdünnt ist, nicht leicht länger als einige Tage

aufbewahren. Sie wird bald schwach opalisirend, und nach einiger Zeit wird das Ganze ziemlich rasch pectös, unter Bildung einer festen, durchsichtigen, farblosen oder schwach opalisirenden, nicht mehr in Wasser löslichen Gallerte. Diese Gallerte zieht sich dann in einigen Tagen zusammen, selbst in einem geschlossenen Gefäfse, und reines Wasser tritt aus derselben aus. Die Coagulation der Kieselsäure wird in wenigen Minuten bewirkt durch eine Lösung, welche nur $^1/_{10000}$ eines kohlensauren Alkali's oder einer kohlensauren Erde enthält, aber nicht durch ätzendes Ammoniak noch durch neutrale oder saure Salze. Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bringen die Kieselsäure nicht zum Coaguliren, aber wenige Blasen Kohlensäure durch die Lösung geleitet lassen diesen Erfolg nach einiger Zeit eintreten. Alkohol und Zucker wirken selbst in gröfserer Menge nicht ausscheidend; aber weder schützen sie die Kieselsäure vor der Einwirkung der kohlensauren Alkalien noch davor, dafs mit der Zeit die bis dahin flüssige Colloïdsubstanz pectös wird. Salzsäure giebt der Lösung Beständigkeit, und so wirkt auch ein geringer Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron.

Dieses reine Wasserglas wird an der Oberfläche eines Kalksteins niedergeschlagen ohne in denselben einzudringen, wohl durch die coagulirende Wirkung löslicher Kalksalze. Das Kieselsäurehydrat bildet dann einen Firnifs, welcher beim Trocknen leicht abblättert. Die Lösung des Kieselsäurehydrats reagirt sauer, etwas stärker als Kohlensäure. Sie ist ganz geschmacklos (wie die meisten Colloïdsubstanzen), verursacht jedoch in dem Munde ein lange anhaltendes unangenehmes Gefühl, wahrscheinlich in Folge von Ausscheidung.

Lösliches Kieselsäurehydrat liefs, unter der Glocke einer Luftpumpe bei 15⁰ zur Trockne gebracht, eine durchsichtige, stark glänzende, glasige Masse zurück, die nicht mehr in Wasser

löslich war. Dieselbe hielt nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure 21,99 pC. Wasser zurück.

Die Lösung der im Colloïdalzustand befindlichen Kieselsäure wird durch einige andere lösliche Colloïdsubstanzen gefällt; so durch Leim, Thonerde und Eisenoxyd, aber nicht durch Gummi oder Caramel. Da das einmal zum Gelatiniren gekommene Kieselsäurehydrat weder durch Wasser noch durch Säuren wieder löslich gemacht werden kann, so mufs man die Existenz zweier allotropischer Modificationen dieser Substanz annehmen, nämlich eines löslichen und eines unlöslichen Kieselsäurehydrats, der flüssigen und der pectösen Form dieser Colloïdsubstanz.

Das gewöhnliche lösliche kieselsaure Natron ist keine Colloïdsubstanz, sondern diffundirt durch eine Scheidewand eben so leicht wie schwefelsaures Natron. Man kennt verschiedene krystallinische Verbindungen, die aus wasserhaltigem kieselsaurem Natron bestehen (Fritzsche).

Die amorphe Kieselsäure, welche durch Trocknen und Glühen der Gallerte erhalten wird, und die durch Schmelzen erhaltene glasige Kieselsäure haben beide das spec. Gewicht = 2,2 etwa (H. Rose), und erscheinen als dieselbe Colloïdalsubstanz, während das spec. Gewicht der Kieselsäure im Krystalloïdalzustand (als Bergkrystall oder Quarz) etwa = 2,6 ist.

Lösliche Kieselsäure bildet eine eigenthümliche Art von Verbindungen, die wiederum Colloïdsubstanzen sind und gänzlich von den gewöhnlichen kieselsauren Salzen abweichen. Die neuen Verbindungen sind bemerkenswerth durch ihre Analogie mit organischen Substanzen wie auch dadurch, dafs sie eine Säure von viel höherem Atomgewicht, als das der gewöhnlichen Kieselsäure ist, zu enthalten scheinen. Wie die Galläpfel-Gerbsäure, die Gummisäure und andere colloïdale organische Säuren verbindet sich auch die Kieselsäure mit

Leim, welcher letzteren Substanz basische Eigenschaften zuzukommen scheinen. *Die Verbindung von Kieselsäure mit Leim* scheidet sich als ein flockiger, weifser, undurchsichtiger Niederschlag aus, wenn die Kieselsäurelösung allmälig zu einer überschüssigen Leimlösung gesetzt wird. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich nicht beim Auswaschen. Die in dieser Weise dargestellte Verbindung enthält 100 Kieselsäure auf etwa 92 Thl. Leim. Diefs ist eine gröfsere Menge Leim, als in der Verbindung des letzteren mit Gerbsäure enthalten ist, und fordert für die lösliche Kieselsäure ein höheres Aequivalentgewicht als das der Galläpfel-Gerbsäure ist. Der in dieser Verbindung enthaltene Leim kommt, im feuchten Zustand derselben, nicht in Fäulnifs.

Die saure Reaction von 100 Thl. löslicher Kieselsäure wird neutralisirt durch 1,85 Thl. Kali und durch entsprechende Mengen Soda und Ammoniak. Die so gebildeten *Colli*-Silicate oder *Co*-Silicate sind löslich und beständiger, als die flüssige Kieselsäure, aber sie werden durch Kohlensäure oder durch kohlensaures Alkali, wenn man sie wenige Minuten stehen läfst, pectös. Das *Co*-Silicat des Kali's bildet beim Eintrocknen im leeren Raum ein durchscheinendes wasserhaltiges Häutchen, welches nicht durch Wasser zersetzt wird und etwa 10000 Thl. Wasser zur Lösung bedarf. Das kieselsaure Natron, welches Forchhammer durch Kochen frisch gefällter Kieselsäure mit kohlensaurem Natron und Sammeln des beim Abkühlen sich ausscheidenden Niederschlags darstellte, enthält 2,74 pC. Natron und ist durch die Formel $NaO + 36 SiO_2$ ausgedrückt (Gmelin). Dieses Silicat ist vermuthlich ein *Co*-Silicat des Natrons im pectösen Zustand. Lösliche Kieselsäure bringt in Kalkwasser einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher 6 pC. und mehr Kalk enthält. Dieses wie die übrigen unlöslichen *Co*-Silicate der Erden lassen sich nicht leicht als bestimmte Verbindungen

erhalten. Sie geben bei dem Auswaschen mit Wasser ein mehr basisches Silicat an dieses ab. Die Zusammensetzung dieser Salze, wie auch die der Verbindung mit Leim ergab sich wechselnd, je nachdem die Darstellungsweise abgeändert wurde. Die durch Zusatz von Leimlösung zu überschüssiger Kieselsäure erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse auf 100 Thl. Kieselsäure 56 Thl. Leim, oder etwas mehr als die Hälfte von der Menge Leim, welche in dem durch Mischung beider Lösungen in der umgekehrten Ordnung dargestellten Präparat gefunden worden war. Bekanntlich zeigt die Verbindung des Leims mit Galläpfel-Gerbsäure dieselbe Veränderlichkeit in der Zusammensetzung.

Der bei den vorstehenden Versuchen angewendete Leim war Hausenblase, die durch Lösen in Salzsäure und nachherige Dialyse gereinigt war. Bei dem Weggehen der Säure durch Diffusion bildet sich in dem Dialysator eine Gallerte; diese ist frei von erdiger Substanz, welche etwa 0,4 pC. in der Hausenblase beträgt, und nicht zur Fäulnifs geneigt.

Die Kieselsäure im Colloïdalzustand fällt auch die *Albuminsäure* und reines *Caseïn*.

Lösliche Thonerde. — Wir verdanken Walter Crum die interessante Entdeckung, dafs Thonerde auch bei Abwesenheit jeglicher Säure in Wasser gelöst sein kann. Aber zwei lösliche Modificationen der Thonerde existiren, Thonerde und Metathonerde. Letztere ist die von Crum untersuchte Substanz.

Wird eine Lösung von neutralem Chloraluminium (Al_2Cl_3) auf den Dialysator gebracht, so diffundirt dieses Salz unzersetzt. Wird aber vorher ein Ueberschufs von Thonerdehydrat in dem Chlorid gelöst, so entweicht das letztere Salz durch Diffusion allmälig und das Thonerdehydrat bleibt, mit wenig oder keiner Säure verbunden, in löslichem Zustand zurück. Eine Lösung von Thonerde in Chloraluminium, bestehend

ursprünglich aus 52 Thl. Thonerde auf 48 Thl. Salzsäure, enthielt nach sechstägiger Dialyse 66,5 pC. Thonerde, nach elf Tagen 76,5 pC., nach siebzehn Tagen 92,4 pC., und nach fünfundzwanzig Tagen zeigte sich die Thonerde fast frei von Säure, da nur Spuren von Salzsäure durch eine saure Lösung von salpetersaurem Silber angezeigt wurden. Aber bei solchen Versuchen wird die Thonerde auf dem Dialysator oft pectös, ehe noch die Salzsäure vollständig von ihr weggegangen ist.

Essigsaure Thonerde mit überschüssiger Thonerde gab ähnliche Resultate. Die Thonerde blieb auf dem Dialysator einundzwanzig Tage lang flüssig, und als sie pectös wurde enthielt sie noch 3,4 pC. Essigsäure, was dem Verhältnifs von 1 Aeq. Säure auf 28,2 Aeq. Thonerde entspricht.

Lösliche Thonerde ist eine der wenigst beständigen Verbindungen, welcher Umstand es äufserst schwierig macht, sie rein darzustellen. Sie wird durch so kleine Mengen schwefelsaures Kali und, wie ich glaube, auch aller anderen Salze, dafs sie kaum angebbar sind, coagulirt oder in den pectösen Zustand übergeführt; ebenso durch Ammoniak. Eine 2 oder 3 pC. Thonerde enthaltende Lösung wurde durch wenige Tropfen Brunnenwasser zum Coaguliren gebracht, und konnte nicht, ohne zu gelatiniren, aus einem Glas in das andere gegossen werden, wenn das Glas nicht vorher mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Auch kleine Mengen von Säuren bewirken Coagulation; aber die niedergeschlagene Thonerde löst sich leicht in einem Ueberschufs der Säure. Auch die Colloïdsubstanzen Gummi und Caramel wirken als Fällungsmittel.

Diese Thonerde ist ein Beizmittel und besitzt in der That alle die Eigenschaften der Basis des Alauns und der gewöhnlichen Thonerdesalze. Eine 0,5 pC. Thonerde enthaltende Lösung kann gekocht werden ohne zu gelatiniren;

aber wenn sie auf die Hälfte des ursprünglichen Volums eingeengt ist, so coagulirt sie plötzlich. Wird lösliche Thonerde auf geröthetes Lackmuspapier gebracht, so gelatinirt sie und bildet einen schwachen blauen Ring um den Tropfen herum, als Anzeige einer schwachen alkalischen Reaction. Lösliche Thonerde wird nicht durch Alkohol noch durch Zucker gefällt. Eine reine Lösung von Thonerde bleibt, wenn auch verdünnt, höchstens einige Tage lang flüssig.

Wie Kieselsäurehydrat kann auch die colloïdale Thonerde im flüssigen und im pectösen Zustand existiren, oder sie hat eine lösliche und eine unlösliche Form, welche letztere die gallertartige Thonerde ist, wie sie durch Basen niedergeschlagen wird. Es ist klar, dafs die so aufserordentlich energische Wirkung der Salze, das Thonerdehydrat zum Coaguliren zu bringen, verhindern mufs, dafs diese Substanz je bei der Abscheidung aus einer Verbindung durch eine Base im löslichen Zustand auftreten kann.

Colloïdale Thonerde besitzt auch, glaube ich, ähnlich wie colloïdale Kieselsäure, ein hohes Atomgewicht. Das durch Behandlung des Chloraluminiums mit überschüssiger Thonerde entstehende Product, auf welches oben Bezug genommen wurde, ist wohl, ganz oder theilweise, ein salzsaures Salz von colloïdaler Thonerde, welches diese letztere Substanz mit dem hohen Aequivalentgewicht, das ihr für den colloïdalen Zustand zukommt, enthält und vielleicht wirklich ein neutrales Salz ist. Die löslichen basischen Salze von Eisenoxyd, Zinnoxyd u. a. sind gleichfalls sämmtlich Colloïdal-Substanzen, und haben ohne Zweifel eine ähnliche Constitution. Solche Colloïdal-Salze werden selbst auf dem Dialysator langsam zersetzt, unter Spaltung zu der krystalloïdalen Säure, welche weggeht, und dem colloïdalen Oxyd, welches zurückbleibt.

Lösliche Metathonerde. — Crum machte zuerst auf ein merkwürdiges Verhalten der Essigsäure zu Thonerde aufmerksam, welches niemals erklärt worden ist. Schwefelsaure Thonerde giebt bei der Fällung mit essigsaurem Blei oder essigsaurem Baryt zweifach-essigsaure Thonerde und 1 Aeq. freie Essigsäure; die neutrale dreifach-essigsaure Thonerde scheint nicht zu existiren. Es wurde ferner beobachtet, dafs durch mehrtägiges Erhitzen einer Lösung dieses zweifach-essigsauren Salzes in einem verschlossenen Gefäfse auf den Siedepunkt des Wassers fast die ganze Menge der Essigsäure frei gemacht wurde, ohne dafs zugleich Thonerde niedergeschlagen wurde. Crum verjagte die freie Essigsäure, oder den gröfseren Theil derselben, durch Kochen, und erhielt auf diese Art seine lösliche Thonerde. Dasselbe Resultat bekommt man durch Dialyse einer durch Erhitzen veränderten Lösung von essigsaurer Thonerde. In drei Tagen war die Essigsäure auf dem Dialysator auf 11 pC. verringert, was 1 Aeq. Essigsäure auf 8 Aeq. Thonerde entspricht; in sechs Tagen auf 7,17 pC. und in dreizehn Tagen auf 2,8 pC., oder 1 Aeq. Säure auf 33 Aeq. Thonerde. Die Thonerde existirt hier in einem allotropischen Zustand, in welchem sie nicht mehr als Beizmittel wirkt und, wenn niedergeschlagen, eine Gallerte bildet, die durch einen Ueberschufs von Säure nicht gelöst wird. Die Metathonerde gleicht der Thonerde darin, dafs auch sie durch ganz kleine Mengen Säuren oder Basen oder der meisten Salze coagulirt wird. Crum fand, dafs die Lösung von Metathonerde gröfsere Mengen von essigsauren, salpetersauren und salzsauren Salzen braucht, damit Coagulation bewirkt werde, als von den vorhergehenden Substanzen. Die Lösung der Metathonerde ist geschmacklos und ganz neutral gegen Reagenzpapier, wie ich selbst beobachtete.

Wie die Thonerde hat somit auch diese Colloïdsubstanz eine flüssige und eine pectöse Form, die flüssige lös-

liche Metathonerde und die gallertartige unlösliche Metathonerde.

Lösliches Eisenoxyd. — Eine Lösung von Eisenoxydhydrat läfst sich nach einem ganz ähnlichen Verfahren erhalten, wie es für die Darstellung löslicher Thonerde angegeben wurde. Eine Lösung von Eisenchlorid wird zuerst mit Eisenoxydhydrat, das in kleinen Portionen allmälig zugesetzt wird, gesättigt; oder kohlensaures Ammoniak wird allmälig einer Eisenchloridlösung zugefügt, so lange das sich ausscheidende Oxyd beim Umrühren wieder gelöst wird. Die so entstehenden rothen Eisenlösungen sind in neuerer Zeit durch Ordway *), Béchamp **) und Scheurer-Kestner ***) sorgfältig untersucht worden. Die Beobachtung ergab, dafs die Lösung des Eisenoxydhydrats durch das Eisenchlorid ein allmälig stattfindender Vorgang ist, welcher Zeit erfordert. Die Menge Eisenoxydhydrat, welche in Lösung geht, wächst während längerer Zeit, wenn man das Digeriren in der Kälte andauern läfst. Ordway fand, dafs Eisenchlorid in 5 Monaten bis zu 18 Aeq. Eisenoxyd aufnehmen kann. Diese so langsame Wirkung ist höchst characteristisch für Colloïdsubstanzen. Nur einbasische Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, dienen zur Darstellung solcher Lösungen; Schwefelsäure und andere mehrbasische Säuren geben mit überschüssigem Eisenoxyd oder irgend einem anderen Oxyd der Thonerde-Gruppe unlösliche basische Salze. Die auf die angegebene Art erhaltene rothe Flüssigkeit ist bereits ein colloïdales salzsaures Eisenoxyd, bedarf aber noch genügend langer dialytischer Behandlung. Eine solche Verbindung hat einen Grund der Unbeständigkeit in der äufserst ungleichen Diffusibilität

---

*) Silliman's Amer. Journ. [2] XXXIX, 197.

**) Ann. chim. phys. [3] LVII, 293.

***) Daselbst LV, 330.

ihrer Bestandtheile. Eine Lösung von Eisenchlorid, welche 5 bis 6 Aeq. Eisenoxyd in Lösung enthielt und deren ganzer Gehalt an festen Substanzen 4 bis 5 pC. der Flüssigkeit betrug, liefs auf dem Dialysator (die Flüssigkeit bildete auf demselben wie gewöhnlich eine etwa 1/2 Zoll hohe Schichte) Salzsäure wegdiffundiren, die nur von wenig Eisen begleitet war. Nach acht Tagen enthielt die tiefrothe Flüssigkeit auf dem Dialysator Eisenoxyd und Salzsäure im Verhältnifs von 97,6 pC. des ersteren auf 2,4 pC. der letzteren; nach neunzehn Tagen war die Salzsäure auf 1,5 pC. verringert, entsprechend 1 Aeq. Säure auf 30,3 Aeq. Eisenoxyd. Die letztere Lösung wurde in einen Glaskolben gegeben, in welchem sie sich 20 Tage lang flüssig erhielt; dann wurde sie von selbst pectös.

Das essigsaure Eisenoxyd, durch wechselseitige Zersetzung dargestellt, ist bekanntlich nicht fähig Eisenoxydhydrat aufzulösen, kann aber doch zur Darstellung von löslichem Eisenoxyd benutzt werden, da es in beträchtlichem Grade durch Diffusion auf dem Dialysator zersetzt wird. Bei einem besonders angestellten Versuch ging während achtzehntägiger Diffusion etwa die Hälfte des Eisens weg, und es blieb auf dem Dialysator eine rothe Flüssigkeit, in welcher 94 Thl. Eisenoxyd noch mit 6 Thl. Essigsäure vereinigt waren.

Wasser, welches etwa 1 pC. Eisenoxydhydrat gelöst enthält, hat die dunkelrothe Farbe des venösen Blutes. Die Lösung läfst sich durch Kochen bis zu einem gewissen Grade concentriren, und wird dann pectös. Die rothe Lösung wird in der Kälte coagulirt durch Spuren von Schwefelsäure, Alkalien, kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien, neutralen Salzen im Allgemeinen, aber nicht durch Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure, noch durch Alkohol oder Zucker. Das Coagulum ist eine tief-rothe Gallerte, dem Blutkuchen ähnlich aber durchscheinender. In der That ist das Coaguliren

dieser Colloïdsubstanz sehr an das des Blutes erinnernd, darin sowohl dafs schwache Einwirkungen schon die fraglichen Veränderungen hervorbringen als im Aussehen des Products. Das durch ein Fällungsmittel, oder mit der Zeit ohne dafs etwas der Eisenoxydlösung zugesetzt wurde, entstehende Coagulum löst sich nicht mehr in Wasser, weder in heifsem noch in kaltem; aber es löst sich leicht in verdünnten Säuren. Es ist mit anderen Worten gewöhnliches Eisenoxydhydrat. Hier haben wir also wiederum eine lösliche und eine unlösliche Form derselben Colloïdsubstanz. Der Blutstein, welcher natürlich in warzigen Concretionen vorkommt, ist ohne Zweifel colloïdal.

Lösliches Metaeisenoxyd. — Das lösliche Eisenoxyd von Péan de Saint-Gilles *) scheint die der Metathonerde analoge Substanz zu sein. Es wurde auch durch längere Einwirkung der Hitze auf eine reine Lösung des essigsauren Salzes dargestellt. Die characteristischen Eigenschaften dieser Substanz, welche die allotropische Natur derselben andeuten, sind die orangerothe Farbe und das opalisirende Aussehen ihrer Lösung. Das Metaeisenoxyd wird vollständig als eine braune ocherartige Substanz gefällt durch eine Spur Schwefelsäure, oder eines Alkalisalzes, und ist unlöslich in allen, selbst concentrirten Säuren in der Kälte. Die Löslichkeit des Metaeisenoxyds in Wasser scheint wo möglich noch unbeständiger zu sein als die der colloïdalen Thonerde. Ohne Zweifel liefse es sich sicherer darstellen durch Wegdiffundiren der Essigsäure aus dem veränderten essigsauren Eisenoxyd, als durch das Wegkochen dieser Säure, da angegeben wird, dafs die Lösung durch Hitze schon vor dem Austreiben der ganzen Menge Säure Fällung erleidet.

---

*) Compt. rend. 1855, p. 568.

Ferrocyankupfer. — Mehrere von den unlöslichen Ferrocyansalzen sind krystallinische Niederschläge, aber die eben genannte Verbindung und die verschiedenen Arten Berlinerblau sind Colloïdsubstanzen.

Gewisse abnorme Eigenschaften, welche schon lange an diesen Verbindungen beobachtet sind, finden hierin ihre Erklärung. Das aus Ferrocyankalium durch schwefelsaures Kupfer gefällte Ferrocyankupfer ist ein röthlichbrauner gallertartiger Niederschlag, welcher einen Theil des Kaliumsalzes mit niederreifst. Es wird, wie die anderen unlöslichen Ferrocyansalze, reiner erhalten, wenn man Ferrocyanwasserstoffsäure als Fällungsmittel anwendet; dann ist das gefällte Ferrocyankupfer dunkler gefärbt und noch mehr gallertartig. Bekanntlich ist diese Verbindung eine durchsichtige fast farblose Gallerte, wenn sie aus concentrirten Lösungen gefällt wird; diese Colloïdsubstanz färbt sich bei Zusatz von Wasser in Folge weiterer Verbindung mit demselben, worin sie sich denjenigen Kupfersalzen, welche krystalloïdal sind, analog zeigt. Das Ferrocyankupfer läfst sich, wenn einmal gefällt, ohne Verlust auswaschen und zeigt Nichts, was auf eine Löslichkeit desselben schliefsen lassen könnte. Aber es ist bereits beobachtet, dafs bei der Mischung so verdünnter Lösungen von Ferrocyankalium und schwefelsaurem Kupfer, dafs jedes Salz in mindestens der 2000- bis 3000fachen Menge Wasser gelöst ist, kein Niederschlag sondern nur eine weinrothe Färbung der Flüssigkeit entsteht. Hier hat man die Colloïdsubstanz im löslichen Zustand. Wenn die rothe Lösung auf den Dialysator gebracht wird, so geht das Kalisalz durch Diffusion weg, und die ganze Menge des Ferrocyankupfers bleibt in Lösung zurück.

Gefälltes Ferrocyankupfer wird nicht durch Oxalsäure noch durch oxalsaures Kali gelöst, wohl aber durch etwa $^1/_4$ seines Gewichtes an neutralem oxalsaurem Ammoniak. Damit

es sich sicher löse, mufs das Ferrocyankupfer vorher ausgewaschen werden. Eine etwa 3 oder 4 pC. Ferrocyankupfer enthaltende Lösung hat eine dunkele röthlichbraune Farbe, die zwischen der des essigsauren und der des meconsauren Eisens in der Mitte steht. Die Lösung ist durchsichtig, erscheint aber im reflectirten Licht eigenthümlich trübe. Dasselbe Aussehen wurde von Péan de Saint-Gilles bei seinem Metaeisenoxyd beobachtet.

Bei der Dialyse einer in der angegebenen Art dargestellten Lösung ging das oxalsaure Ammoniak allmälig weg; 30,6 pC. des oxalsauren Ammoniaks wurden in dem während der ersten vierundzwanzig Stunden erhaltenen farblosen Diffusat gefunden, 31 pC. in dem während der folgenden drei Tage erhaltenen Diffusat, und 18,2 pC. in den während der folgenden sieben Tage erhaltenen Diffusaten, zusammen 79,8 pC. oder $^{4}/_{5}$ der ganzen ursprünglich angewendeten Menge oxalsauren Ammoniaks. Eine kleine Menge des Ammoniaksalzes wird kräftig zurückgehalten, wie man von einer Ferrocyanverbindung erwarten konnte. Obgleich das Diffusat farblos aussah, enthielt es doch etwas Kupferoxyd, nämlich 0,041 Grm. (davon waren 0,022 Grm. in dem Diffusat der ersten vierundzwanzig Stunden) von 2 Grm. Ferrocyankupfer, die auf den Dialysator gebracht worden waren.

Das flüssige Ferrocyankupfer kann, bevor und nachdem es der Dialyse unterworfen war, ohne sich zu verändern erhitzt werden, aber es wird durch fremdartige Substanzen äufserst leicht pectös. Diese Wirkung bringen sehr kleine Mengen Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte, Oxalsäure und Weinsäure bei gelindem Erwärmen hervor. Es ist beachtenswerth, dafs Essigsäure das Ferrocyankupfer und mehrere andere Colloïdsubstanzen nicht in den pectösen Zustand überführt. Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Kupfer und Metallsalze im Allgemeinen lassen die rothe

Flüssigkeit pectös werden. Das oxalsaure Ammoniak, wenn solches gegenwärtig ist, bleibt gelöst.

Neutrales Berlinerblau. — Der bei dem Mischen von Eisenchlorid und Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoffsäure entstehende blaue Niederschlag ist ein voluminöses Hydrat, welches zu gummiartigen Massen eintrocknet und in dieser Beziehung einer Colloïdsubstanz gleicht. Der Niederschlag löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in $^1/_6$ seines Gewichtes an Oxalsäure, unter Bildung der bekannten, als Dinte benutzten Lösung von Berlinerblau. Berlinerblau ist auch löslich in neutralem und saurem oxalsaurem Kali. Als die Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure auf den Dialysator gebracht wurde, ging Nichts Färbendes hindurch, wohl aber diffundirten 28 pC. der Oxalsäure in den ersten vierundzwanzig Stunden, begleitet von Spuren Eisenoxyd. Die Oxalsäure geht aus der Colloïdal-Lösung nur sehr langsam und unvollständig weg; 8 pC. gingen in das Diffusat von den zweiten vierundzwanzig Stunden, 11 pC. in das von den nächsten vier Tagen und 2 pC. in das von den folgenden sechs Tagen. Die Colloïdal-Lösung des Berlinerblau's wurde auf Zusatz kleiner Mengen von schwefelsaurem Zink und verschiedenen anderen Metallsalzen pectös, erforderte aber gröfsere Mengen von den Alkalisalzen zur Fällung.

Ferridcyaneisen. — Der durch Mischen von Ferridcyankalium und einem Eisenoxydulsalz erhaltene blaue Niederschlag ist löslich in Oxalsäure und in zweifach-oxalsaurem Kali, aber nicht in den neutralen oxalsauren Salzen. Die blaue Lösung ist ganz unfähig, durch den Dialysator hindurchzugehen, und ist ebenso colloïdal wie das gewöhnliche Berlinerblau. Dasselbe gilt auch für das *basische Berlinerblau,* dargestellt durch freiwillige Oxydation der aus einem Eisenoxydulsalz gefällten Ferrocyanverbindung. Die letztgenannte Colloïdsubstanz möchte sich wohl vortheilhaft auf dem Dialysator reinigen lassen.

Ammoniakalisches weinsaures Eisen, ammoniakalisches citronsaures Eisen und ähnliche pharmaceutische Präparate sind hauptsächlich Colloïdsubstanzen.

Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd. — Die tiefblaue Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Kali zu einer gemischten Lösung von Kupferchlorid und Zucker erhalten wird, enthält eine Colloïdsubstanz. Nach viertägigem Verweilen auf dem Dialysator wurde die blaue Flüssigkeit grün und enthielt nun weder Kalium noch Chlor mehr; sie bestand in der That aus einer Verbindung von Kupferoxyd mit dem doppelten Gewichte Zucker. Die äufsere Flüssigkeit blieb farblos, und gab bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff keine Anzeige eines Kupfergehaltes. Die Colloïdal-Lösung der Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd war im höchsten Grade empfindlich gegen solche Reagentien, welche gelöste Colloïdsubstanzen in den pectösen Zustand überführen. Salze und Säuren im Allgemeinen gaben einen bläulich-grünen Niederschlag; selbst Essigsäure brachte diese Wirkung hervor. Der Niederschlag, oder die pectöse Verbindung, bestand gut ausgewaschen aus Kupferoxyd mit etwa halb so viel Zucker, und ist somit eine basische Verbindung. Wird die grüne Flüssigkeit stark erhitzt, so scheidet sich ein bläulich-grüner Niederschlag aus, ohne dafs das Kupferoxyd rasch zu Oxydul reducirt wird. Die basische Verbindung besitzt ziemlich lebhafte Färbung, und möchte sich als Farbmaterial anwenden lassen. Eine Lösung der Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd absorbirt Kohlensäure aus der Luft mit grofser Begierde.

Die Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd trocknet zu durchsichtigen smaragdgrünen Häutchen ein, welche weder durch kalten noch durch kochenden Alkohol in ihrem Aussehen verändert oder gelöst werden. Durch Wasser werden sie zu Zucker und der pectösen basischen Verbindung von Zucker und Kupferoxyd gespalten.

Verbindung von Zucker mit Eisenoxyd. — Mit Zucker versetztes Eisenchlorid wird durch Kali nicht gefällt, vorausgesetzt, dafs man die Temperatur nicht steigen läfst. Das mit dem Zucker verbundene Eisenoxyd ist colloïdal, und bleibt ohne Verlust auf dem Dialysator. Zu einer gewissen Zeit geht jedoch Zucker von dem Eisenoxyd weg, und eine gallertartige basische Verbindung beider Substanzen wird pectös. Die aus der löslichen Verbindung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali ausgeschiedene Substanz bestand aus etwa 22 Th. Zucker auf 78 Th. Eisenoxyd.

Verbindung von Zucker mit Uranoxyd. — Eine ähnliche Lösung läfst sich erhalten durch Zusatz von Kali zu mit Zucker versetztem salpetersaurem Uranoxyd oder Uranchlorid, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung. Die Lösung hat eine tief-orangegelbe Farbe und verliert auf dem Dialysator bald ihren ganzen Gehalt an Säure und an Alkali. Diese flüssige Zuckerverbindung hat eine beträchtliche Beständigkeit, wird aber, wie die Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd, durch Salze leicht pectös gemacht. Die pectöse basische Verbindung ist in reinem Wasser erheblich löslich.

Verbindung von Zucker mit Kalk. — Die bekannte Lösung von Kalk in zuckerhaltigem Wasser bildet beim Erhitzen ein festes Coagulum. Sie ist bei hoher Temperatur wahrscheinlich ganz colloïdal. Die durch Abkühlen erhaltene Lösung geht durch die Scheidewand des Dialysators, braucht aber dazu viel längere Zeit als eine wahre Krystalloïdsubstanz, z. B. Chlorcalcium.

Die blaue Lösung von weinsaurem Kupfer in Aetzkali enthält eine colloïdale Verbindung, die noch nicht vollständig untersucht ist.

Lösliches Chromoxyd. — Chromchlorid geht, als Krystalloïdsubstanz, ganz durch Diffusion weg, wenn eine Lösung desselben auf den Dialysator gebracht wird. Dieses Chlorid

löst mit der Zeit eine gewisse Menge frisch gefällten Chromoxydhydrats, und färbt sich dabei tiefer grün. Eine solche Lösung enthielt nach zweiundzwanzigtägiger Dialyse 8 Th. Salzsäure auf 92 Th. Chromoxyd, und nach dreifsig Tagen 4,3 Th. Salzsäure auf 95,7 Th. Chromoxyd, d. i. 1 Aeq. Säure auf 10,6 Aeq. Oxyd. Nach achtunddreifsig Tagen wurde die Lösung auf dem Dialysator theilweise gallertartig, und enthielt dann 1,5 Th. Säure auf 98,5 Th. Oxyd oder 1 Aeq. Säure auf 31,2 Aeq. Chromoxyd. Diese letztere Lösung, welche als eine von löslichem Chromoxyd betrachtet werden kann, ist dunkelgrün, und läfst sich erhitzen und mit reinem Wasser verdünnen ohne Veränderung zu erleiden. Sie wurde mit gleicher Leichtigkeit durch Spuren von Salzen und anderer auf Colloïdal-Lösungen einwirkender Reagentien gallertartig gemacht, und dann bewirkte Wasser, selbst beim Erhitzen, nicht mehr Lösung. Das Ausgeschiedene ist gewöhnliches grünes Chromoxydhydrat. Ein Metachromoxydhydrat läfst sich vielleicht durch Erhitzen der Lösung des essigsauren Salzes und Dialyse der Flüssigkeit erhalten, aber ich habe nicht versucht es darzustellen.

Ordway gelang es, überschüssiges Uranoxydhydrat in Uranchlorid und Beryllerdehydrat in Chlorberyllium aufzulösen. Die Dialyse solcher Lösungen kann wohl, wie sich vernünftiger Weise erwarten läfst, lösliches Uranoxyd und lösliche Beryllerde liefern.

Es ergiebt sich also, dafs die Hydrate der Oxyde aus der Thonerde-Gruppe im freien Zustand als zweierlei Colloïdsubstanzen auftreten können; dafs zwei Arten von jedem dieser Oxydhydrate existiren, als deren Typen sich Thonerde und Metathonerde betrachten lassen, wo die eine Art sich von einem unveränderten Salz und die andere von dem erhitzten essigsauren Salz der Base ableitet; ferner, dafs jeder dieser Arten zwei Formen zukommen, eine lösliche und eine unlös-

liche oder coagulirte. Dieses letztere Auftreten von zweierlei Formen ist wohl zu unterscheiden von dem vorher erwähnten Auftreten allotropischer Zustände eines und desselben Oxyds. Das Zukommen einer löslichen und einer unlöslichen (flüssigen und pectösen) Modification ist nicht auf Kieselsäurehydrat und die Oxyde der Thonerde-Gruppe beschränkt, sondern ergiebt sich als etwas sehr verbreitetes wenn nicht ganz allgemeines für die Colloïdsubstanzen. Die zweierlei Formen finden ihren Typus im Fibrin des Blutes.

Das gefällte gallertartige *Zinnoxyd* löst sich in beträchtlicher Menge in Zinnchlorid. Eine solche Lösung läfst auf dem Dialysator alles Chlor und einen Theil des Zinns durch Diffusion weggehen. Zinnoxyd oder Zinnsäure bleibt zurück, jedoch nicht in einem löslichen Zustand; es bildet sich auf dem Dialysator eine etwas durchscheinende gallertartige Masse, welche nach wenigen Tagen ganz frei von Chlor ist. Die ursprüngliche, überschüssiges Zinnoxyd enthaltende Lösung wurde in verschiedenen Verdünnungsgraden der Dialyse unterworfen, jedoch stets mit demselben Erfolg. Das Coagulum war in heifsem wie in kaltem Wasser unlöslich, löste sich aber leicht in verdünnten Säuren. Es war offenbar das unverändert gebliebene Zinnoxyd.

Metazinnsäure, oder Berzelius' mittelst Salpetersäure dargestelltes Zinnoxyd, bildet mit einer kleinen Menge Salzsäure eine feste Verbindung, die sich nicht in überschüssiger Säure, wohl aber in reinem Wasser löst. Die Lösung wird auf dem Dialysator rasch zersetzt und hinterläfst eine halbdurchscheinende gallertartige Masse von reinem Metazinnsäurehydrat, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Das Zinnsäure- und das Metazinnsäurehydrat haben hiernach, obgleich beide Colloïdsubstanzen sind, keine lösliche Form.

Gefällte *Titansäure* wurde in Salzsäure gelöst und der Dialyse unterworfen. Die Salzsäure ging rasch weg und es

blieb unlösliches gallertartiges Titansäurehydrat auf dem Dialysator zurück. Die von dem Dialysator durch Diffusion weggegangene Titansäure betrug 0,050 Grm., von 2,5 Grm. ursprünglich angewendeter. Die Titansäure gleicht also auch in so fern der Zinnsäure, dafs sie nicht in der löslichen Colloïdform auftritt.

Metallische Oxyde von der Formel RO sind nicht in ihren neutralen Salzen löslich und können defshalb nicht unter denselben Bedingungen wie die vorstehend besprochenen Oxyde R_2O_3 und RO_2 der Dialyse unterworfen werden. Doch wurde beobachtet, dafs Kupferoxyd und Zinkoxyd in ammoniakalischer Lösung durch eine aus einer Colloïdsubstanz bestehende Scheidewand diffundiren können, und defshalb an sich nicht den Colloïdsubstanzen zuzuzählen sind. Das den Dialysator umgebende Wasser mufs bei solchen Versuchen ammoniakhaltig sein.

V. *Dialyse organischer Colloïdsubstanzen.*

Gerbsäure. — Die angewendete Gerbsäure war aus Galläpfeln nach Pelouze's Verfahren mit Aether ausgezogen. Eine 2procentige Lösung dieser Substanz, welche in dem Dialysator eine Pergamentpapier-Scheidewand von etwa $^1/_{100}$ Quadratmeter Fläche 10^{mm} hoch überdeckte, wurde bei 10 bis 13^0 diffundiren gelassen. Die von den angewendeten 2 Grm. Gerbsäure diffundirte Substanz betrug, in aufeinander folgenden Perioden von je vierundzwanzig Stunden, 0,073; 0,040; 0,021; 0,021; 0,024 und 0,024 Grm. Wahrscheinlich waren die in den ersten Perioden durch Diffusion ausgetretenen Mengen vergröfsert durch die Anwesenheit von etwas Gallussäure, welche, als eine Krystalloïdsubstanz, ohne Zweifel durch Diffusion sehr rasch austritt. Die späteren Beobachtungen zeigen, dafs Gerbsäure durch eine Pergamentpapier-Scheidewand etwa 200mal weniger rasch hindurchgeht, als Chlornatrium unter gleichen Umständen, was die Concentration der Lösung und die Temperatur betrifft. Die aus der Gerbsäure-

lösung ausgetretenen Diffusate gaben mit Leim einen Niederschlag und enthielten somit unveränderte Gerbsäure, doch wahrscheinlich auch einige Zersetzungsproducte, die zu den Krystalloïdsubstanzen gehören.

In der geringen Diffusibilität der Gerbsäure läfst sich wohl der Grund sehen, wefshalb sie bei dem gewöhnlichen Gerbeprocefs so langsam das Leder durchdringt. Gerbsäure bildet ziemlich beständige Verbindungen mit gewissen anderen Colloïdsubstanzen, so mit Leim, und mit Albumin eine Verbindung welche die erste Grundlage der Pflanzenzelle zu sein scheint (Fremy).

Gummi. — Die aus einer 2 Grm. arabisches Gummi enthaltenden Lösung — unter denselben Umständen, wie sie bei den Versuchen über die Diffusion der Gerbsäure statt hatten — durch Diffusion austretende Menge betrug 0,013 Grm. für je einen Tag. Das Vermögen des Gummi's, durch die Colloïdal-Scheidewand hindurch zu gehen, stellt sich somit halb so grofs heraus, als das der Gerbsäure, und 400 mal kleiner als das des Chlornatriums. Gummi ergab denselben Betrag an Diffusat bei Anwendung von thierischem Schleim wie von Pergamentpapier als Scheidewand. Sind Krystalloïdsubstanzen mit dem Gummi gemischt, so wird die Diffusibilität des letzteren noch mehr verringert oder selbst ganz zum Verschwinden gebracht. Die Scheidung von Colloïdsubstanzen und Krystalloïdsubstanzen durch Dialyse ist somit im Allgemeinen noch vollständiger, als nach der relativen Diffusibilität der zwei Klassen von Substanzen zu erwarten wäre.

Vegetabilisches Gummi, von welchem Fremy gezeigt hat dafs es gummisaurer Kalk ist, läfst sich mittelst eines dialytischen Verfahrens reinigen, welches wohl auch in anderen Fällen mit Vortheil anzuwenden sein dürfte. Oxalsäure scheidet bekanntlich den Kalk aus dem Gummi nur sehr unvollständig aus. Salzsäure läfst sich zur Beseitigung dieser Base aus einer auf den Dialysator gebrachten Gummilösung erfolgreicher an-

wenden. Man braucht nur einer starken Gummilösung 4 bis 5 pC. an Salzsäure zuzusetzen und die Dialyse andauern zu lassen bis die Gummilösung nicht mehr durch salpetersaures Silber gefällt wird. Bei einem Versuche, welcher mit einer 20procentigen Gummilösung angestellt wurde, verringerte sich der Aschengehalt des Gummi's in fünf Tagen bis zu 0,1 pC. Die Gummisäure besitzt eine merkliche saure Reaction, welche etwa der der Kohlensäure vergleichbar ist. Die saure Reaction von 100 Th. Gummisäure wurde durch 2,85 Th. Kali neutralisirt; diese Menge Kali ist nahezu äquivalent der des ursprünglich in dem Gummi enthaltenen Kalks (da 1,72 Th. Kalk oder 3,07 Th. kohlensaurer Kalk mit 2,89 Th. Kali äquivalent sind). Als das gummisaure Kali ohne Zusatz der Dialyse unterworfen wurde, ging das Kali allmälig durch Diffusion weg, möglicherweise als kohlensaures Kali, und hinterliefs das Gummi wiederum mit saurer Reaction begabt. Wird Gummisäure bei 100° gut getrocknet, so ist sie nun unlöslich in Wasser, schwillt aber in demselben wie Gummi-Traganth auf. Man mag es hier wohl mit der pectösen Form der Gummisäure zu thun haben.

Es verdient Untersuchung, ob solche natürlich vorkommende Gummiarten, welche unlöslich in Wasser sind, nicht pectöse Formen von löslichem Gummi, eher als allotropische Varietäten dieser Substanz, sind. So auch Fremy's Metagummisäure, die durch die Einwirkung starker Schwefelsäure auf Pflanzenschleim entsteht. Diese letztere Substanz ist unlöslich in Wasser, aber Fremy fand, dafs sie durch Neutralisation mit Kalk und Alkalien ein lösliches Gummi giebt, welches von arabischem Gummi nicht unterschieden werden kann.

Gummisäure giebt mit Leim eine bemerkenswerthe Verbindung. Bei der Mischung der Lösung dieser beiden Colloïdsubstanzen fallen ölige Tropfen zu Boden, welche beim Stehen eine fast farblose Gallerte bilden. Diese Gallerte verflüssigt

[illegible] Wasser zur Hand. Die
[illegible] sich jener Zer-
[illegible]

mittelst Alkohol. Aber ich fand es nöthig, die Ausfällung viermal zu wiederholen, oder bis die Substanz sich nicht mehr als plastische Masse sondern pulverig ausschied. Eine 10 pC. von so gereinigtem Caramel enthaltende Lösung ist gummiartig; und beim Stehen bildete sie eine zitternde Gallerte, die in heifsem und in kaltem Wasser vollständig löslich war. Beim Verdunsten im luftleeren Raum trocknet diese Lösung zu einer schwarzen glänzenden Masse ein, welche zähe und elastisch ist so lange sie noch einen gewissen Gehalt an Wasser besitzt, so wie Gummi welches etwas Wasser enthält, Wenn dieses Caramel einmal bei niedriger Temperatur vollständig getrocknet ist, so läfst es sich dann bis zu 120° erhitzen und bleibt doch noch vollständig löslich. Wird aber eine Lösung desselben Caramels direct durch die Hitze eines Wasserbades zur Trockne eingedampft, so wird die ganze Substanz in heifsem wie in kaltem Wasser unlöslich. Lösliches und unlösliches Caramel haben dieselbe Zusammensetzung und dienen gleichfalls als Beispiel für das Statthaben von zweierlei Formen bei den Colloïdsubstanzen. Der Kohlenstoffgehalt im löslichen Caramel wurde bis zu 54,59 pC. gefunden, was der Formel $C_{24}H_{15}O_{15}$ (nach welcher sich 55,17 pC. C berechnen) näher entspricht als irgend einer anderen Formel, in welcher gleiche Aequivalente Sauerstoff und Wasserstoff angenommen werden. Gélis fand bei der Analyse seines Caramelins nicht über 51,33 pC. Kohlenstoff, was mit dem für die eben besprochene Substanz gefundenen Resultat nicht übereinstimmt.

Flüssiges Caramel ist ganz geschmacklos und reagirt neutral. Es zeigt dieselbe ungemeine Empfindlichkeit gegen krystalloïdale Reagentien, wie sie auch bei flüssiger Kieselsäure und flüssiger Thonerde nachgewiesen ist. Die Lösung wird niedergeschlagen oder pectös gemacht durch die kleinsten Spuren von Mineralsäuren, schwefelsauren Alkalien,

Chlornatrium, den meisten anderen Salzen, und durch Alkohol. Das Caramel bildet dann eine bräunlichschwarze pulverige Substanz, die in heifsem wie in kaltem Wasser unlöslich ist. Die Gegenwart von Zucker und den intermediären braunen Substanzen schützt das flüssige Caramel in bemerkenswerther Weise vor der Einwirkung von Krystalloïdsubstanzen, und hierauf beruht, dafs die eben besprochenen Eigenschaften nicht am rohen Caramel beobachtet werden. Diese Colloïdsubstanz scheint auch durch gewisse Körper, die mit ihr zu derselben Klasse gehören, wie z. B. durch Eisenoxyd, niedergeschlagen zu werden.

Pectösem Caramel läfst sich die Löslichkeit leicht wiedergeben. In verdünnter Kalilösung schwillt es auf und wird es gallertartig, und löst sich dann beim Erwärmen. Wird diese Lösung auf den Dialysator gebracht, so verringert sich der Gehalt an Kali rasch bis auf etwa 9 pC., welches Verhältnifs einer neutralen Verbindung entspricht. Wird nun überschüssige Essigsäure zugesetzt, so geht die ganze Menge des Kali's bald durch Diffusion weg, und reines lösliches Caramel bleibt auf dem Dialysator. Selbst Kohlensäure nimmt das Kali mit weg.

Die ungemein niedrige Diffusibilität, welche dem Caramel in vorhergehenden Tabellen beigelegt wurde, bezieht sich auf die zuletzt beschriebene Substanz; die braunen intermediären Körper, welche sie im rohen Caramel begleiten, haben ein bedeutend gröfseres Diffusionsvermögen, wenn auch noch ein viel kleineres als das irgend einer Art krystallisirbaren oder unkrystallisirbaren Zuckers. Läfst man Rohrzucker-Melasse diffundiren, so bleibt der gröfsere Theil der färbenden Substanzen auf dem Dialysator.

Bei Anwendung der Pergamentpapier-Scheidewand ergab sich das flüssige Caramel sogar als weniger dialysabel, wie Gummi, denn die während 24 Stunden aus einer 2procentigen

Lösung der ersteren Substanz durch Diffusion ausgetretene Menge betrug nur 0,009 Grm., während die aus Gummilösung ausgetretene 0,013 Grm. betrug. Vom Caramel läfst sich also sagen, dafs es ungefähr 600 mal weniger dialysabel ist als Chlornatrium, uud 200 mal weniger als Zucker. Defshalb können mit Caramel gefärbte Flüssigkeiten, wie z. B. Porter und Kaffee, einen Tag lang auf dem Dialysator verweilen und dabei nur wenig färbende Substanz abgeben.

Bevor ich zu etwas Anderem übergehe, mag noch der Analogie erwähnt werden, welche Caramel mit *Steinkohle* zeigt. Die Caramelbildung scheint der erste Schritt in einer Richtung, der Beginn einer Colloïdal-Umwandlung zu sein, welche sich nur in dem langsamen Verlauf geologischer Zeitalter vollendet.

Albumin. — Die Reinigung von Albumin läfst sich mit viel Vortheil auf dem Dialysator vornehmen. Die Lösung von Albumin aus Hühnereiern wird mit Essigsäure versetzt und dann der Dialyse unterworfen. Die Erd- und Alkalisalze gehen rasch weg, und nach drei bis vier Tagen hinterläfst das Albumin bei dem Verbrennen keine Spur Asche mehr. Obgleich die bei diesem Verfahren angewendete Essigsäure vollständig wegdiffundirt, hat doch das in dieser Weise dargestellte Albumin eine schwach saure Reaction. Es coagulirt auch die Milch, wenn es mit der letzteren gemischt und erhitzt wird. So dargestelltes Albumin enthält noch den zu seiner Constitution gehörenden Schwefel.

Reines Albumin, nach Wurtz' vortrefflichem Verfahren dargestellt, geht so langsam durch Pergamentpapier, dafs mehrere Tage nöthig sind damit sich ein merkliches Resultat zeige. So betrug das Diffusat einer Lösung von 2 Grm. Albumin in 50 Grm. Wasser in elf Tagen 0,052 Grm., also nur 0,005 Grm. für Einen Tag. Albumin scheint somit etwa

$2\frac{1}{2}$mal weniger dialysabel zu sein als Gummi, und 1000mal weniger als Chlornatrium.

Selbst Verbindung mit Alkali scheint das Albumin nicht zu befähigen, durch eine aus einer Colloïdsubstanz bestehende Scheidewand zu gehen. $\frac{1}{2}$ Grm. reiner Albuminsäure wurde in 50 Grm. Wasser gelöst, die Lösung mit 0,05 Grm. Natronhydrat (dem zehnten Theil vom Gewichte des Albumins) versetzt, und die Flüssigkeit auf Pergamentpapier gebracht. Nach mehreren Tagen liefs sich in der äufseren Flüssigkeit kein Albumin nachweisen, wohl aber enthielt dieselbe 0,069 Grm. kohlensaures Natron, entsprechend 0,053 Grm. Natronhydrat; diefs ist die ganze Menge des dem Albumin ursprünglich zugesetzten Natrons. Die Scheidung des Natrons von dem Albumin ist möglicherweise begünstigt worden durch die Anwesenheit von Kohlensäure im Wasser, aber gewifs ist die vollständige Scheidung des Alkali's vom Albumin mittelst Diffusion durch eine colloïdale Haut eine bemerkenswerthe Thatsache. Kalihydrat geht von dem Albumin durch Diffusion in gleicher Weise weg.

Eine Lösung von *Emulsin* wird durch Albumin- und Gummisäure gefällt, nicht aber durch ungereinigtes Albumin oder arabisches Gummi. Die Niederschläge sind weifs und undurchsichtig, pulverig und nicht gallertartig. Sie sind löslich in Essigsäure.

Eine dünne Schichte von reinem Albumin, das durch Hitze coagulirt ist, scheint den Durchgang von flüssigem Eier-Albumin vollständig zu verwehren. 40 Grm. unverdünntes Eier-Albumin, entsprechend 5,6 Grm. trockenem Albumin, wurden auf den kleineren Dialysator gebracht, welcher als Scheidewand zwei Calicogewebe hatte, die mit Albumin gut getränkt waren, das alsdann mittelst Dampfhitze coagulirt war. Nach zwölf Tagen hatte sich das Volum der Flüssigkeit auf dem Dialysator bis zu 117 Grm. durch Osmose

vergröfsert, während das durch den Dialysator gegangene Diffusat 0,243 Grm. oder 4,34 pC. von der ursprünglich angewendeten Menge trockenen Albumins betrug. Dieses Diffusat bestand hauptsächlich aus Salzen mit etwas organischer Substanz, aber Nichts von der letzteren war durch Hitze coagulirbar.

Weder gallertartiges Stärkmehl, noch Thierleim in Wasser gelöst, noch Fleischextract ist fähig, durch eine aus einer Colloïdsubstanz bestehende Scheidewand in bemerklichem Grade zu diffundiren, obgleich Salze und andere krystallisirbare Substanzen, die mit den ersteren gemischt sind, leicht durch die Scheidewand diffundiren und sich auf diese Art von den ersteren Substanzen scheiden lassen.

VI. *Scheidung der arsenigen Säure aus Colloïdal-Flüssigkeiten.*

Die Dialyse läfst sich mit Vortheil anwenden, um arsenige Säure und Metallsalze von Lösungen organischer Substanzen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu scheiden. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dafs keine metallische Substanz, kein chemisches Reagens irgend einer Art zu der die organischen Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gebracht wird. Die Vorrichtung, um dieses Verfahren in Anwendung zu bringen, ist auch äufserst einfach.

Man giefst die die organischen Substanzen enthaltende Flüssigkeit $^1/_2$ Zoll hoch in einen Dialysator, welcher aus einem 10 bis 12 Zoll im Durchmesser habenden, mit Pergamentpapier bespannten Reif aus Gutta-Percha besteht (vgl. Fig. 1 und S. 7 f.). Den Dialysator läfst man dann in einem gröfseren Gefäfse schwimmen, welches etwa ein 4fach gröfseres Volum Wasser enthält, als das Volum der Flüssigkeit in dem Dialysator beträgt. Nach vierundzwanzig Stunden findet man das äufsere Wasser in dem gröfseren Gefäfse im Allgemeinen farblos; nach dem Concentriren desselben

durch Eindampfen kann man zur Anwendung der geeigneten Reagentien, um ein Metall aus der Lösung zu fällen und abzuscheiden, schreiten. Die Hälfte bis drei Viertel der in der auch organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gewesenen diffusibelen Krystalloïdsubstanzen finden sich im Allgemeinen in dem äufseren Wasser.

Bei den wenigen Versuchen, die ich im Folgenden zur Erläuterung beschreibe, wurde im Allgemeinen der 4zöllige glockenförmige Dialysator angewendet, dessen Scheidewand eine Fläche von 16 Quadratzoll oder etwa $^1/_{100}$ Quadratmeter hat (vgl. Fig. 3 und S. 31). Das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit betrug 50 Cubikcentimeter und bildete also im Dialysator eine 5^{mm} oder etwa 0,2'' tiefe Schichte. Das Volum des äufseren Wassers (im gröfseren Gefäfse) betrug nicht weniger als 1 Liter, oder das 20fache von dem Volum der Flüssigkeit im Dialysator.

1) Eine Lösung von arseniger Säure in reinem Wasser wurde zuerst auf den Dialysator gebracht; das Wasser enthielt 0,5 pC. oder 0,25 Grm. arsenige Säure. Nach vierundzwanzig Stunden wurde der Dialysator herausgenommen, das äufsere Wasser in der Wärme concentrirt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es wurden 0,300 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,241 Grm. arseniger Säure erhalten. Es waren somit nahezu 95 pC. von der angewendeten arsenigen Säure innerhalb vierundzwanzig Stunden aus dem Dialysator in das äufsere Wasser durch Diffusion übergegangen.

2) Wasser mit $^1/_4$ seines Volums an flüssigem Eier-Albumin und 0,25 Grm. oder 0,5 pC. arseniger Säure wurde nun wie vorher auf den Dialysator gebracht. Das Diffusat gab, nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff gefällt, 0,267 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,214 Grm. arseniger Säure.

3) Das Wasser enthielt 10 pC. arabisches Gummi und 1 pC. arsenige Säure, von der letzteren nämlich 0,5 Grm. Aus dem Diffusat wurden 0,505 Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,406 Grm. arseniger Säure, erhalten. Aus dem Dialysator trat, als er noch einen zweiten Tag in Wasser eingetaucht blieb, eine weitere Menge arseniger Säure aus. Das äufsere Wasser enthielt kein Gummi.

Es mag hinzugefügt werden, dafs eine ähnliche 1 procentige Lösung von arseniger Säure ohne Gummi in derselben Zeit 0,45 Grm. arsenige Säure, d. i. $^{9}/_{10}$ der ganzen Menge derselben, diffundiren liefs.

4) Eine mit heifsem Wasser bereitete, 1 pC. Hausenblase und 0,5 pC. arsenige Säure (0,25 Grm.) enthaltende Lösung bildete beim Abkühlen auf dem Dialysator eine Gallerte. Das Diffusat aus dieser Gallerte gab 0,260 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,209 Grm. arseniger Säure, und keinen Leim. Das Austreten der arsenigen Säure scheint durch den gallertartigen Zustand der Lösung etwas Verzögerung erlitten zu haben, wahrscheinlich in Folge der Hemmung der mechanischen Bewegung in der gallertartigen Schichte und nicht defshalb, weil die Gallerte an sich der Diffusion ein merkliches Hindernifs bot.

Bei einem anderen Versuch, welcher in ähnlicher Weise wie der eben beschriebene angestellt aber vier Tage lang, anstatt nur vierundzwanzig Stunden, dauern gelassen wurde, betrug die Menge des Dreifach-Schwefelarsens 0,320 Grm., entsprechend 0,257 Grm. arseniger Säure.

5) 50 Grm. Eiweifs, mit 0,01 Grm. arseniger Säure in Lösung versetzt, wurden durch Erhitzen coagulirt. Die feste Masse wurde in kleine Stücke zerschnitten und mit 50 Grm. Wasser gemischt auf den Dialysator gebracht; nachdem (wie gewöhnlich) vierundzwanzig Stunden verstrichen waren, gab das Diffusat 0,01 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend

0,008 Grm. arseniger Säure. Hier betrug die arsenige Säure nur $^1/_{10000}$ der auf den Dialysator gebrachten Masse, und doch wurden $^4/_5$ von ihr wieder erhalten.

6) 100 Grm. Milch, die mit $^1/_{10000}$ arseniger Säure (0,01 Grm.) versetzt waren und in dem Dialysator eine 10^{mm} hohe Schichte bildeten, gaben ein Diffusat, aus welchem 0,010 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,008 Grm. arseniger Säure, erhalten wurden. Die äufsere Flüssigkeit war farblos und liefs Nichts von einem Gehalt an Caseïn erkennen; aber sie enthielt selbstverständlich die Salze und den Zucker der Milch.

7) Derselbe Versuch wurde mit dem nämlichen Apparat, aber unter Anwendung von planirtem Papier als Scheidewand, wiederholt. Das Resultat war eine geringe Zunahme in der Menge der wieder erhaltenen arsenigen Säure.

Es ergiebt sich also, dafs die arsenige Säure mittelst des Dialysators von Gummi, Leim und flüssigem oder coagulirtem Albumin wie auch von Caseïn geschieden und in einer die Anwendung von Reagentien zulassenden Lösung erhalten wird.

8) $^1/_2$ Liter dunkelgefärbten Porters, welchem 0,05 Grm. ($^1/_{10000}$) arsenige Säure zugesetzt waren, wurde auf einen reifförmigen Dialysator (vgl. S. 7 f.) von 8 Zoll Durchmesser gebracht, und dieser in einem 2 bis 3 Liter Wasser enthaltenden irdenen Gefäfse schwimmen gelassen. Nach vierundzwanzig Stunden hatte sich das äufsere Wasser schwach gelb gefärbt. Es ergab, nach dem Concentriren mittelst Schwefelwasserstoff gefällt, über die Hälfte der ursprünglich zum Versuch genommenen arsenigen Säure in einem für die Nachweisung derselben geeigneten Zustand.

9) Bei einem ähnlichen Versuche, wo 200 Grm. defibrinirtes Blut mit $^1/_{4000}$ arseniger Säure (0,05 Grm.) angewendet und auf einen ähnlichen Dialysator, wie der zuletzt

gebrauchte, für vierundzwanzig Stunden gebracht wurden, liefs sich die arsenige Säure aus dem Diffusat mit derselben Leichtigkeit abscheiden und schien eben so reichlich darin enthalten zu sein.

10) Thierische Eingeweide, mit der gewöhnlichen kleinen Menge arseniger Säure versetzt, wurden in kleine Stücke zerschnitten und vierundzwanzig Stunden lang in Wasser von etwa 32° C. digerirt. Das Ganze wurde dann für eben so lange Zeit auf einen Dialysator gebracht. Arsenige Säure diffundirte so frei von Colloïdsubstanzen, dafs die Einwirkung von Reagentien durch Nichts gestört wurde. Hohe Temperatur bei dem Digeriren der Eingeweide anzuwenden, ist ganz unnöthig und scheint sogar dem späteren Austreten der arsenigen Säure durch Diffusion eher hinderlich zu sein.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, in der kleinen Menge von $^1/_{10000}$ zu defibrinirtem Blut und zu Milch gesetzt, wurde durch Dialyse mit demselben Resultate, wie die arsenige Säure bei den vorhergehenden Versuchen, geschieden.

Auch *Strychnin* wurde in derselben Weise aus Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthielten, geschieden; die Flüssigkeit auf dem Dialysator war hier beim Beginn des Versuches mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt worden.

Die Dialyse eignet sich somit zu allgemeiner Anwendung für die Darstellung einer Flüssigkeit, welche mittelst chemischer Reagentien auf ein unorganisches oder organisches Gift zu prüfen ist. Alle löslichen Gifte, welches auch ihr Ursprung sei, scheinen Krystalloïdsubstanzen zu sein und gehen demgemäfs durch aus Colloïdsubstanzen bestehende Scheidewände.

VII. *Ueber den Colloïdal-Zustand der Materie.*

Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radicalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Colloïd- und Krystalloïdsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molecular-Constitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in characteristischer Weise modificirt. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlafs zu einer entsprechenden Eintheilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisirten Masse besteht.

Der Colloïdal-Character wird durch das Uebergehen in den flüssigen Zustand nicht aufgehoben und ist defshalb mehr, als nur eine Modification des physikalischen Zustandes starrer Substanzen. Einige Colloïdsubstanzen sind löslich in Wasser, wie z. B. Leim und arabisches Gummi; andere sind unlöslich, wie z. B. Gummi-Traganth. Einige Colloïdsubstanzen hinwieder bilden mit Wasser starre Verbindungen, wie z. B. Leim uud Gummi-Traganth, während andere, wie z. B. Gerbsäure, diefs nicht thun. In diesen Beziehungen zeigen die Colloïdsubstanzen eben so grofse Verschiedenartigkeit der Eigenschaften, wie die Krystalloïdsubstanzen. Ein gewisser Parallelismus erhält sich zwischen den beiden Klassen, ihrer Verschiedenheiten ungeachtet.

Alle die bezüglich der Lösung eines Salzes oder einer Krystalloïdsubstanz bekannten Erscheinungen finden sich wohl auch bei der Lösung einer Krystalloïdsubstanz, doch bezüglich des Grades bedeutend abgeändert. Der Vorgang wird verlangsamt; Zeit erscheint in der That als wesentlich für alle Veränderungen von Colloïdsubstanzen. Die Temperaturveränderung, welche sonst gewöhnlich bei Lösungsvorgängen

sich zeigt, wird ganz unmerkbar. Die Flüssigkeit ist stets im concentrirten Zustand merklich gummiartig oder zähe. Die Colloïdsubstanz, obgleich oft in grofser Menge von dem Lösungsmittel aufgelöst, ist doch nur durch eine merkwürdig geringe Kraft in Lösung gehalten. Defshalb werden Colloïdsubstanzen im Allgemeinen durch Versetzen ihrer Lösung mit irgend einer Substanz der anderen Klasse ausgeschieden und gefällt. Von allen Eigenschaften der Colloïdsubstanzen sind die langsame Diffusion, und dafs sie nicht durch Colloïdal-Scheidewände hindurchgehen, die diensamsten zur Unterscheidung von Krystalloïdsubstanzen. Colloïdsubstanzen haben schwache chemische Reactionen, aber sie zeigen zugleich im Allgemeinen viel Empfindlichkeit gegen flüssige Reagentien, wie bereits dargelegt wurde.

Während lösliche Krystalloïdsubstanzen immer stark schmecken, sind lösliche Colloïdsubstanzen in hohem Grade geschmacklos. Man kann es als fraglich betrachten, ob eine Colloïdsubstanz in den Mund gebracht überhaupt bis an die Enden der Geschmacksnerven kommt, da die letzteren vermuthlich durch eine Colloïdal-Membran geschützt sind, welche für lösliche Substanzen von demselben physikalischen Zustand undurchgänglich ist.

Man hat beobachtet, dafs vegetabilisches Gummi in dem Magen nicht verdaut wird. Die Bekleidungen dieses Organs dialysiren die lösliche Nahrung, absorbiren die Krystalloïdsubstanzen und weisen alle Colloïdsubstanzen zurück. Diese Wirkung wird unterstützt durch die dicke Bekleidung von Schleim, welche sich gewöhnlich an den inneren Wandungen des Magens findet.

Die Secretion von freier Salzsäure während der Verdauung, welche zu gewissen Zeiten eine sehr reichliche ist, scheint auf Vorgängen zu beruhen, über welche man noch

keine deutliche Vorstellung gewonnen hat. Aber gewisse Colloïdal-Zersetzungen sind ebenso unerklärlich nach den gewöhnlichen chemischen Ansichten. Um z. B. die Scheidung der Salzsäure aus dem Eisenchlorid zu erleichtern, wird dieses Salz zuerst, durch einen Zusatz von Eisenoxyd, basisch gemacht. Das verhältnifsmäfsig beständige Eisenchlorid, wird durch diese Behandlung zu einem wenig beständigen colloïdalen salzsauren Salz. Die letztere Verbindung wird schon unter dem rein physikalischen Einflufs der Diffusion zersetzt, und spaltet sich auf dem Dialysator zu colloïdalem Eisenoxyd und freier Salzsäure. Die Herbeiführung des Colloïdal-Zustandes bildet möglicherweise bei manchen analogen organischen Zersetzungen eine Phase derselben.

Eine Hinneigung zu freiwilliger Umwandlung, welche manchmal auch bei Krystalloïdsubstanzen beobachtet wird, scheint der anderen Klasse von Substanzen allgemein zuzukommen. Die flüssige Colloïdsubstanz wird pectös und unlöslich durch die Berührung mit gewissen anderen Substanzen, ohne sich mit diesen zu verbinden, und oft geht jene Umwandlung schon unter dem blofsen Einflufs der Zeit vor sich. Die Substanz, welche den Uebergang in den pectösen Zustand bewirkt, scheint nur etwas, was doch bevorsteht, zu beschleunigen. Und selbst unter Beibehaltung des flüssigen Zustandes kann eine Colloïdsubstanz sich merklich verändern, anstatt farblos zu bleiben opalisirend werden; und in dem pectösen Zustand kann der Grad des Gewässertseins in Folge innerer Umwandlung ein anderer werden. Wie das allmälige Vorschreiten der Veränderung bei Colloïdsubstanzen durch die Zeit bewirkt wird, bleibt späterer Untersuchung noch vorbehalten.

Das Aequivalentgewicht einer Colloïdsubstanz scheint stets hoch zu sein, wenn auch das Verhältnifs zwischen den

Elementen der Substanz ein einfaches sein mag. Gummisäure z. B. läfst sich durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ ausdrücken, aber nach den kleinen Mengen Kalk und Kali zu urtheilen, welche zur Neutralisation dieser Säure hinreichen, müssen die wahren Zahlen der Formel mehrmals gröfser sein. Es ist schwer zu vermeiden, die Trägheit der Colloïdsubstanzen mit ihren hohen Aequivalentgewichten in Zusammenhang zu bringen, namentlich wo die hohe Zahl durch die Wiederholung einer kleineren Zahl heraus kommt. Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molecul einer Colloïdsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer krystalloïder Molecule gebildet sein möge und ob die Grundlage des Colloïdal-Zustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Character des Moleculs sein möge.

Bei der Kieselsäure, welche sowohl als Krystalloïd- wie als Colloïdsubstanz in Verbindungen existiren kann, haben wir zwei Reihen von Verbindungen, Silicate und *Co*-Silicate, wo die Säure der letzteren ein viel höheres (in einem Salz 36 mal gröfseres) Aequivalentgewicht zu haben scheint, wie die Säure der ersteren. Der anscheinend kleine Gehalt an Säure in einer Art von Metallsalzen, wie z. B. in gewissen rothen Eisensalzen, findet seine Erklärung in dem hohen Aequivalentgewicht der darin im Colloïdalzustand enthaltenen Basen. Dafs eine unlösliche Colloïdsubstanz, wie z. B. Berlinerblau, kleine Mengen der bei seiner Fällung anwesenden Salze mit niederreifst, mag eine ähnliche Erklärung zulassen.

Leim nimmt eine wichtige Stelle als colloïdale Base ein. Diese Base vereinigt sich mit colloïdalen Säuren, unter Bildung einer Klasse von beständigen Verbindungen, unter welchen bis jetzt nur die des Leims mit Gerbsäure bekannt ist. Leim wird vollständig durch eine tropfenweise zugesetzte

Lösung von Metaphosphorsäure gefällt, wobei sich 100 Thl. Leim mit 3,6 Thl. der Säure vereinigen; die Verbindung ist eine halbdurchsichtige, weiche, elastische, faserig-feste Masse, welche eine auffallende Aehnlichkeit mit Thierfibrin hat. Es ist eine interessante Frage, ob die Metaphosphorsäure eine Colloïdsubstanz ist und als solche in die eben beschriebene Verbindung eingeht, oder ob sie eine Krystalloïdsubstanz ist, worauf der kleine Gehalt der Verbindung an der Säure und das niedrige Aequivalentgewicht der letzteren hinweisen dürften. Leim wird auch durch Carbolsäure gefällt.

An der Stelle der Härte der Krystalloïdsubstanzen, und des Auftretens von Krystallflächen und bestimmter Winkel an denselben, zeigt sich bei den Colloïdsubstanzen eine gewisse Weichheit, und eine mehr oder weniger zugerundete äufsere Begrenzung. Das Krystallisationswasser der ersteren ist bei den letzteren durch Gelatinationswasser repräsentirt. Das in den gallertartigen Hydraten enthaltene Wasser wird durch Chevreul passend als durch „Capillaraffinität“ zurückgehalten bezeichnet, d. i. durch eine sowohl physikalischen als chemischen Character tragende Anziehung. Während hier zugegeben wird, dafs chemische Affinität des niedrigsten Grades sich bis zu Capillarattraction abstufen kann, wird andererseits die Ansicht ausgesprochen, dafs der Gehalt an Gelatinationswasser etwas eben so wahrhaft Chemisches ist wie der Gehalt an Krystallisationswasser. Die Verbindung einer Colloïdsubstanz mit Wasser ist allerdings nur eine schwache, aber diefs gilt für die Verbindungen der Colloïdsubstanzen im Allgemeinen. Defsungeachtet können wasserfreie Colloïdsubstanzen gewisse Hydrate von Krystalloïdsubstanzen zersetzen. Das Wasser in Alkohol von gröfserer Stärke, als dem spec. Gew. 0,926 entspricht, welches das des nach bestimmtem Verhältnifs zusammengesetzten Hydrates $C_4H_6O_2 + 6HO$ ist, befindet sich gewifs in dem Zustand

wahrer chemischer Verbindung. Aber selbst Alkohol vom spec. Gewicht 0,906, der in einem verschlossenen Gefäfse sich befindet, wird durch Berührung mit trockenem Schleim, Leim und Gummi erheblich und selbst durch Berührung mit trockenem Pergamentpapier merklich entwässert. Auch verdünnter Alkohol, welcher von der atmosphärischen Luft durch eine trockene, aus Schleim, Leim oder Gummi bestehende Scheidewand getrennt ist, wird durch Abdunsten concentrirt, wie bei Sömmering's bekanntem Versuch mit Thierblase. Hier wählt offenbar die Colloïdsubstanz das Wasser sich zur Vereinigung aus, sofern dieses von dem Alkohol abgeschieden wird und die Colloïdal-Scheidewand durch Verbindung mit auf einander folgenden Moleculen der letzteren durchwandert, bis die äufsere Fläche erreicht ist und Verdunstung vor sich geht. Dafs eine Colloïdsubstanz in dieser Art durch eine fremdartige Substanz hindurchwandert, kann als eine Veranschaulichung der Cämentations-Erscheinungen betrachtet werden. Eisen und andere Substanzen, welche in der Hitze erweichen, gehen vermuthlich dabei zugleich in den Colloïdal-Zustand über. Diefs ist vermuthlich auch bei der Kieselsäure der Fall, wenn sie durch Hitze zu Glas geschmolzen wird, und bei jeder anderen glasigen Substanz.

Gallertartige Substanzen zeigen stets eine gewisse Neigung zur Aggregation, wie man an dem gallertartigen Kieselsäurehydrat und Thonerdehydrat sieht. Manchmal ist die Gallerte auch adhäsiv, wie Leim und Schleim. Aber im Allgemeinen sind gallertartige Hydrate, aufser wenn sie in Wasser löslich sind, wenn einmal gebildet nicht adhäsiv. Getrennte Massen vereinigen sich nicht, wenn in Berührung mit einander gebracht. Dieser Mangel an Adhäsionsvermögen tritt in sehr bemerkenswerther Weise an Payen's Gelose hervor, welche in anderen Beziehungen dem Leim so sehr ähnlich ist. Schichten von Gelose-Lösung, welche man in

einem Diffusionsgefäfs nach einander abkühlen und gelatiniren läfst (vgl. S. 28 f.), adhäriren nicht an einander.

Selbst das *Eis* zeigt, so paradox diese Angabe auch scheinen mag, bei seinem Schmelzpunkt oder in der Nähe desselben Eigenschaften einer Colloïdsubstanz. Bildet sich das Eis bei Temperaturen, welche einige Grade unter 0^0 C. liegen, so hat es deutliche krystallinische Structur, wie man an dem aus Wasserdampf, in der Form von Schneeflocken oder Reif gebildeten, oder dem aus verdünnter Schwefelsäure herausgefrorenen Eis (nach Faraday's Beobachtung) sehen kann. Aber Eis, welches sich in Berührung mit Wasser bei 0^0 gebildet hat, ist eine homogene Masse mit glasigem Bruch, die keine Krystallflächen zeigt. Diefs mufs sonderbar erscheinen, wenn man beachtet, wie günstig für Krystallisation die Umstände sind, unter welchen eine Eistafel bei dem Gefrieren eines See's oder Flusses langsam entsteht. Dafs, wie Person beobachtet hat, bei dem Erkalten des Eises um einige Grade unter 0^0 C. immer noch latente Wärme austritt, ist gleichfalls ein Anzeichen, dafs dem ersten Erstarren noch eine Molecular-Aenderung nachfolgt. Ferner hat das Eis, wenn es auch Nichts von der zähen Weichheit des Pechs zeigt, doch solche Elasticität und Neigung zu zerspringen, wie diefs an Colloïdsubstanzen beobachtet wird. In den letzterwähnten Eigenschaften zeigt das Eis eine entfernte Aehnlichkeit mit unvollständig getrocknetem Gummi, mit Leim oder mit irgend einer anderen festen Gallerte. Eis gehört ferner zu der Klasse der adhäsiven Colloïdsubstanzen. Das Wiederzusammenfügen schmelzender Eismassen, die in Berührung mit einander gebracht sind (Faraday's Regelation), erinnert stark an Colloïdsubstanzen. Eine darauf, dafs das Eis als Colloïdsubstanz zu betrachten, gegründete Ansicht über die Plasticität desselben, wie sie bei den Bewegungen der Gletscher sich zeigt, wird sich leicht von selbst entwickeln.

Ein ähnliches extremes Abweichen von seinem Normalzustand zeigt sich auch bei dem Albumin, diesem in der Klasse der Colloïdsubstanzen eine so hohe Stelle einnehmenden Körper. In Funke's sogenannten Blutkrystallen zeigt eine weiche gallertartige Albuminsubstanz krystallinische Formen. Giebt es eine Thatsache, welche deutlicher den Satz erläutert, dafs es in der Natur keine scharf abgeschnittenen Uebergänge giebt und dafs die Classificationen niemals absolute sind?

VIII. *Osmose.*

Wenig nur ist in der vorliegenden Abhandlung in Beziehung auf Osmose gesagt worden, diesen bei Colloïdal-Scheidewänden so sehr in Betracht kommenden Gegenstand. Es scheint mir jetzt, dafs die Wasserbewegung in der Osmose auf einer Wasseraufnahme und Wasserabgabe in der Substanz der Membran oder Colloïdal-Scheidewand überhaupt beruht, und dafs die Diffusion der in das Osmometer gebrachten Salzlösung mit dem osmotischen Erfolg wenig oder Nichts Anderes zu thun hat, als dafs sie darauf, wie viel Wasser in der Scheidewand enthalten ist, einwirkt.

Die Osmose durch membranartige und andere viel Wasser aufnehmende Scheidewände ist, wenn Lösungen von Colloïdsubstanzen (Gummi z. B.) sich im Osmometer befinden, im Allgemeinen beträchtlich. Aber die Diffusion der Colloïdsubstanz nach Aufsen ist immer gering und wohl manchmal gleich Null. In der That trat, als eine unlösliche Colloïdsubstanz, Gummi-Traganth, gepulvert in das Osmometer gebracht wurde, rasch so viel Wasser in dasselbe ein, dafs das Gummi zu einem voluminösen gallertartigen Hydrat wurde. Hier ist keine Bewegung nach Aufsen, also keine doppelte Bewegung möglich.

Der Grad der Wasseraufnahme eines gallertartigen Körpers wird sehr beeinflufst durch die Flüssigkeit, mit welcher derselbe in Berührung ist. Diefs ist bei Fibrin und bei thierischer Membran sehr augenfällig. In reinem Wasser nehmen solche Colloïdsubstanzen mehr Wasser auf, als in Lösungen neutraler Salze. Dadurch wird das Gleichgewicht des Wassergehaltes an den beiden Seiten der Membran des Osmometers gestört. Die äufsere mit reinem Wasser in Berührung befindliche Seite der Membran nimmt mehr Wasser in sich auf, als die innere Fläche, wenn diese mit Salzwasser in Berührung ist. Wenn die Membran durch ihre ganze Dicke bis zur Innenseite sich mit Wasser gesättigt hat, so empfängt ihr Aufnahmsvermögen von dieser aus einen Stofs. Der Grad desselben wird vermindert, und es mufs von der Innenseite Wasser abgegeben werden; diefs ist die Osmose. Die Berührung mit der salzhaltigen Flüssigkeit ist somit von einer beständigen Katalyse des gallertartigen Hydrats begleitet, durch welche dasselbe zu einem an Wasser ärmeren gallertartigen Hydrat und freiem Wasser gespalten wird. Die innere Oberfläche der Membran des Osmometers schrumpft bei Berührung mit der Salzlösung zusammen, während die äufsere in Berührung mit reinem Wasser sich ausdehnt. Weit entfernt davon, diese Ausscheidung von Wasser zu begünstigen, scheint die Diffusion des Salzes durch die Substanz der Membran hindurch die Osmose zu hindern, indem dadurch die Vertheilung des Salzes durch die ganze Dicke der Membran eine mehr gleichförmige wird. Der Vortheil, welchen Colloïdal-Lösungen dadurch haben, dafs sie Osmose bewirken, scheint theilweise auf der geringen Diffusibilität solcher Lösungen und auf ihrem Unvermögen, die Colloïdal-Scheidewand zu durchdringen, zu beruhen.

Fibrin, Albumin und thierische Membran schwellen bekanntlich in Wasser, welches nur kleine Mengen Säure oder Alkali enthält, stark auf. Andererseits tritt, wenn die Menge der Säure oder des Alkali's über einen gewissen, für jede der genannten Substanzen besonderen Punkt hinaus gesteigert wird, Contraction der Colloïdsubstanz ein. Diese Colloïdsubstanzen erhalten durch die Berührung mit verdünnten sauren und alkalischen Agentien das Vermögen, sich mit einer gröfseren Menge Wasser zu verbinden und höhere gallertartige Hydrate zu bilden. Selbst Pergamentpapier zeigt in alkalihaltigem Wasser beträchtlichere Vergröfserung, als in reinem Wasser. Wenn so mit Wasser verbunden und ausgedehnt lassen die Colloïdsubstanzen äufserst grofse osmotische Empfindlichkeit erkennen. Als Scheidewand angewendet zeigen sie unter anscheinend den allerschwächsten Einflüssen Aufnahme oder Abgabe ihres Gelatinationswassers. Ich will hier nicht versuchen, diesen Wechsel in dem Wassergehalt von Colloïdsubstanzen mit den daraus hervorgehenden osmotischen Wirkungen zu erklären. Solche Erscheinungen gehören der Colloïdal-Chemie an, wo die vorherrschenden Veränderungen in der Zusammensetzung von der Art zu sein scheinen, die man unbestimmt als katalytische beschrieben hat. Künftigen Untersuchungen über die katalytische Affinität müssen wir somit für die weitere Erläuterung des Osmose entgegensehen.

Berichtigung.

Seite 31, Zeile 16 v. o. lies $^1/_{200}$ statt $^2/_{100}$.

Ueber die Theorie der Osmose.

Zu Ende seiner bedeutungsvollen Arbeit über Dialyse kommt Graham auf die Erklärung der Ursache der Osmose zurück, und ich kann nicht anders als sehr erfreut sein, da ich mich selbst mit diesem Gegenstande beschäftigt habe, dafs Graham's Erklärung der Volumänderung der Flüssigkeiten bei der Diffusion von Salzlösungen durch poröse Scheidewände identisch mit der meinigen ist. In meiner kleinen Schrift (Untersuchungen über die Ursachen der Säftebewegungen im thierischen Körper; Braunschweig, Vieweg, 1848) bin ich durch meine Versuche zu dem Schlusse geführt worden, dafs die Mischung und Volumänderung zweier durch eine Membran getrennter Flüssigkeiten zwei Vorgänge sind, die mit einander in keiner directen Beziehung stehen; die Diffusion des Salzes sei die Folge der Affinität der Salztheilchen zu den Flüssigkeitstheilchen, die Volumänderung werde durch die ungleiche Anziehung der Scheidewand zu den sie auf beiden Seiten berührenden Flüssigkeitstheilchen bedingt. Die Nebeneinanderstellung meiner und Graham's Erklärung (in der vorstehenden Abhandlung) dürfte über ihre Uebereinstimmung jeden Zweifel beseitigen.

Liebig (S. 51 f.).

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die Volumänderung zweier mit einander mischbaren Flüssigkeiten, die durch eine Membran von einander getrennt sind, bedingt ist von der ungleichen Benetzbarkeit oder Anziehung, welche die Membran zu diesen Flüssigkeiten besitzt.

Wenn eine mit Blase geschlossene und mit Wasser gefüllte Röhre in Alkohol oder Salzwasser eingetaucht erhalten wird, so entsteht

Graham (S. 75 f.).

Es scheint mir jetzt, dafs die Wasserbewegung in der Osmose auf einer Wasseraufnahme und Wasserabgabe in der Substanz der Membran beruht und dafs die Diffusion der in das Osmometer gebrachten Salzlösung mit dem osmotischen Erfolg wenig oder nichts anderes zu thun hat, als dafs sie darauf, wie viel Wasser in der Scheidewand enthalten ist, einwirkt.

Der Grad der Wasseraufnahme eines gallertartigen Körpers wird

an allen Punkten, wo das Salzwasser oder der Alkohol die mit Wasser gesättigte Blase berühren, eine Aenderung in der Beschaffenheit der Blase. Wenn sich in den offenen Poren derselben der Alkohol oder das Salzwasser mit dem darin enthaltenen Wasser mischt, so vermindert sich mit dem Hinzutreten von Salz zu diesem Wasser das Absorptionsvermögen der Blase für dasselbe, von der Mischung wird weniger, dem Volum nach, zurückgehalten als von reinem Wasser, d. h. es fliefst Wasser nach der Seite des Salzwassers hin aus.

Dieses Ausfliefsen ist von einer Volumänderung der Substanz der Blase begleitet, die dem Salzwasser zugekehrte Seite derselben zieht sich zusammen (schrumpft ein).

Die Oberflächen einer thierischen Haut, welche auf beiden Seiten mit zwei ungleichartigen Flüssigkeiten in Berührung ist, für welche sie ein ungleiches Absorptionsvermögen besitzt, sind in einem ungleichen Zustande des Zusammengezogenseins. Dieser Zustand ist bleibend, so lange die Flüssigkeiten ihre Beschaffenheit nicht ändern, er hört aber auf und stellt sich wieder her, wenn durch den Wechsel des Platzes der beiden die Blasenflächen berührenden Flüssigkeiten die ursprüngliche oder überhaupt eine dauernde Ungleichheit in ihrer Beschaffenheit hervorgebracht wird.

Es folgt hieraus von selbst, dafs die kleinsten Theilchen der thierischen Blase sich während der Mischung in einem aufeinander folgenden Zustande der Zusammenziehung und Anschwellung oder Ausdehnung, d. h. *in einer beständigen Bewegung befinden.*

sehr beeinflufst durch die Flüssigkeit, mit welcher derselbe in Berührung ist. Diefs ist bei Fibrin und thierischer Membran sehr augenfällig. In reinem Wasser nehmen solche Colloïdsubstanzen mehr Wasser auf, als in Lösungen neutraler Salze. Dadurch wird dann das Gleichgewicht des Wassergehaltes an den beiden Seiten der Membran des Osmometers gestört. Die äufsere mit reinem Wasser in Berührung befindliche Seite der Membran nimmt mehr Wasser in sich auf, als die innere Fläche, wenn diese mit Salzwasser in Berührung ist.

Wenn die Membran durch ihre ganze Dicke bis zur Innenseite sich mit Wasser gesättigt hat, so empfängt ihr Aufnahmsvermögen von dieser aus einen Stofs. Der Grad desselben wird vermindert und es mufs von der Innenseite Wasser abgegeben werden; dies ist die Osmose. Die innere Oberfläche der Membran des Osmometers schrumpft bei Berührung mit der Salzlösung zusammen, während die äufsere in Berührung mit reinem Wasser sich ausdehnt.

Von einem Prioritätsstreite zwischen mir und meinem Freunde Graham kann natürlich keine Rede sein; ich bin vollkommen gewifs, dafs er selbständig und ohne meine Arbeit zu kennen zu seiner Erklärung gekommen ist.

J. v. L.

Alloxan in einem thierischen Secrete.

Die neuesten Untersuchungen Th. Graham's über die Diffusion (S. 1 ff. in diesem Hefte der Annalen) sind an sich merkwürdig genug, so dafs es kaum nöthig ist, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen darauf zu lenken; ich will in dieser Note nur darauf hinweisen, wie aufserordentlich wichtig Graham's neu aufgefundener Weg zur Trennung organischer Verbindungen für die Analyse thierischer Secrete ist. Jedermann, der sich mit dergleichen Materien abgegeben hat, weifs, dafs die Untersuchung in der Regel bis zu einer unkrystallisirbaren schmierigen Masse geht, aus der sich durch Alkohol, Aether und Fällungsmittel nichts weiter scheiden läfst. Die Abscheidung der noch darin vorhandenen krystallischen Körper macht bei Anwendung der Dialyse, nicht die geringste Schwierigkeit mehr. Graham beschrieb bereits eine solche Scheidung der im Harn vorkommenden krystallischen von den nicht krystallischen Stoffen; ein Versuch, den ich mit Fleischbrühe (von zwei Theilen Fleisch mit einem Theil Wasser im Wasserbade erhitzt) anstellte, lieferte nach seinem Verfahren ein beinahe ganz farbloses Diffusat, aus welchem sich nach gehöriger Concentration im Wasserbade sehr reine Krystalle von Kreatin absetzten, so wie sich denn alle die andern in der Fleischbrühe vorkommenden krystallischen Stoffe darin vorfanden.

Unter den von mir angestellten Versuchen lieferte der folgende ein sehr unerwartetes Resultat. Ich hatte zufällig eine Portion des bei einem Darmkatarrh abgehenden gallertartigen Schleims gesammelt, der in einem Becherglase an der Luft stand, und bemerkt, dafs die Flüssigkeit, die an den Glaswänden hinaufgezogen und eingetrocknet war, eine rosenrothe Farbe angenommen hatte. Diefs veranlafste mich, die trockene etwas zähe Masse in Wasser aufzuweichen und in eine etwa 1½ Zoll weite, mit Pergamentpapier verschlossene Glasröhre zu bringen, die in destillirtes Wasser gestellt wurde.

Nach 24 Stunden zeigte dieses Wasser folgende Reactionen: Es war farblos, von schwach salzigem Geschmack und gab auf einem Platinbleche eingetrocknet und erhitzt einen rothen Fleck. Eine Portion davon mit einem Tropfen Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt gab beim Stehen und sogleich beim Reiben der Glaswand in der Flüssigkeit mit einem Glasstab feine weifse Nadeln von Oxalan; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefelmilch und gab dann mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag; etwas eingetrocknet und mit Ammoniak versetzt bildete sich nach einiger Zeit gallertartiges mykomelinsaures Ammoniak. Die Anwesenheit von Alloxan in dem erwähnten Schleim ist hiernach nicht zu bezweifeln; ein anderes ist freilich die Frage, ob das Alloxan nicht zufällig in das Glas mit dem Darmschleim gekommen ist; ich habe nicht den entferntesten Anhaltspunkt zu einer solchen Vermuthung, denn der Ursprung des Schleims ist mir genau bekannt und weder ich noch einer meiner Assistenten hat seit Monaten in meinem Laboratorium mit Alloxan gearbeitet. Wäre ich in der Lage mir das Material wieder zu verschaffen, so würde die Frage natürlich sogleich entschieden worden sein; so aber kann diese Notiz nur dazu dienen, um andere, denen sich die Gelegenheit darbietet, zu einem Versuch über

das Vorkommen von Alloxan in Secreten, die bei Entzündungen abgeschieden werden, zu veranlassen.

Da das Alloxan ein Zwischenproduct ist, welches sich beim Uebergang der Harnsäure in Harnstoff unter allen Umständen bilden mufs, so kann man sich eigentlich nur darüber wundern, dafs man ihm bei Untersuchungen bis jetzt nicht begegnet ist. In Blut und Fleischbrühe habe ich es bis jetzt vergeblich aufgesucht. Die Fleischbrühe trübt sich zwar mit Schwefelwasserstoff, wenn sie längere Zeit damit steht, allein diese Schwefelabscheidung mufs einen anderen Grund haben.

J. v. L.

Bestimmung des specifischen Gewichts mittelst des Manometers;

von *Hugo Schiff.*

(Hierzu Fig. 4 und 5 auf Tafel I.)

Das Princip, dafs Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen den specifischen Gewichten der Flüssigkeiten umgekehrt proportional sind, scheint zuerst von Musschenbroek (Introd. ad philos. natur. II, §. 1395) zur Bestimmung der Dichtigkeit angewandt worden zu sein. Er benutzte hierzu eine gleichschenkelige umgebogene Röhre, welche an der Biegungsstelle einen Ansatz zum Aufsaugen der Flüssigkeit besafs, eine Vorrichtung, welche bis in die neueste Zeit häufig nacherfunden wurde. So bestand der Hygroklimax von Scannegatty (Journ. de pharm. XVII, 82) aus einer mit einer kleinen Saugpumpe in Verbindung stehenden Messinghülse, in welche die zwei Steigröhren eingekittet waren. Lichtenberg beschrieb im I. Bande S. 47 des

Gothaischen Magazins eine Abänderung dieses Apparats, wonach die Messinghülse mit einer mit verdünnter Luft gefüllten Kugel in Verbindung stand. Im Jahre 1819 schlug Mester (Arch. d. nordd. Ap.-Vereins II, 2, S. 143) vor, die Enden der Röhren mit Hähnen zu versehen und die Luft in den Röhren selbst zu verdünnen. In neuerer Zeit hat Alexander diese Methode in so fern modernisirt, als er in seinem Hydrometer die Saugröhre mit Gummischlauch und Quetschhahn versieht. Mohr hat diesen Apparat in seiner pharmaceutischen Technik noch mehr zu vereinfachen gesucht, indem er die Saugröhre mit einem kleinen Gummiballon verbindet. Ein auf gleichem Princip beruhender Apparat ist endlich vor zwei Jahren von Bertin (Institut 1859, p. 104) noch für Frankreich erfunden worden.

Aufrecht stehende communicirende Röhren sind wohl defshalb weniger in Anwendung gekommen, weil hier die zu vergleichenden Flüssigkeiten sich entweder direct berühren müfsten oder man noch ein Zwischengefäfs mit einer dritten indifferenten Flüssigkeit einzuschalten hätte. Im ersteren Falle wäre man meistentheils auf die Anwendung von Quecksilber oder Oel beschränkt und man hätte in beiden Fällen sehr lange Röhren nöthig. — Ein der neueren Zeit angehörender Vorschlag zur Einschaltung eines Zwischengefäfses findet sich in der Union medicale für 1859, I, p. 41. Jeannel in Bordeaux beschreibt einen Apparat, in welchem zwei Steigröhren durch ein Quecksilbergefäfs communiciren; die Höhe des Apparats beträgt indessen $^3/_4$ Meter und er bedarf einer grofsen Menge Flüssigkeit.

Der Apparat, welchen ich im Folgenden zur Bestimmung der Dichtigkeit von Flüssigkeiten beschreibe, beruht ebenfalls auf dem Principe des hydrostatischen Gleichgewichts; die Methode vereinigt die beiden vorher erwähnten in so fern, als der Apparat aus einer manometrisch gebogenen Röhre

besteht, also einen absteigenden und einen aufsteigenden Schenkel besitzt. Ich schlage defshalb den Namen „Densimanometer" für diesen Apparat vor. Die ursprünglich angewandte Vorrichtung ist vielleicht die einfachste, die je zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht wurde; sie bestand (Fig. 4 auf Tafel I) nur aus einer zweimal gebogenen Glasröhre. Nachdem die betreffende Flüssigkeit in den aufsteigenden Schenkel bis zur Marke c eingefüllt worden, wurde der absteigende in einen Cylinder mit destillirtem Wasser eingesenkt. Die Messungen wurden mittelst eines Millimetermafsstabs ausgeführt. Nach verschiedenen Abänderungen wurde die folgende, durch Figur 5 auf Tafel I verdeutlichte Einrichtung als die zweckmäfsigste beibehalten.

Eine 8 bis 10^{mm} weite Röhre A wird mit einer eingeätzten Theilung versehen und an dem einen Ende zu einer wenige Millimeter weiten Röhre ausgezogen. Letztere wird Uförmig umgebogen und mittelst eines guten Korks mit dem etwa 5 Centimeter langen Röhrchen B verbunden. Der Kork enthält in einer zweiten Durchbohrung die 5 bis 7^{mm} weite Röhre C, welche die gleiche Theilung trägt wie die Röhre A. Eine solche Vorrichtung erlaubt, mit weniger als 2 CC. Flüssigkeit eine auf zwei Decimalen genaue Bestimmung des specifischen Gewichts auszuführen. Man füllt die Flüssigkeit in B ein und taucht dann die Röhre A in den mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder; die in B enthaltene Flüssigkeit wird in C und eine kleine Säule Wassers in A emporsteigen. Man liest dann die Höhen der beiden sich das Gleichgewicht haltenden Flüssigkeitssäulen bc und BC ab und erhält durch die Division $\frac{bc}{BC}$ das specifische Gewicht der in B eingefüllten Flüssigkeit.

Meine Apparate haben eine Theilung in $^{3}/_{4}{}^{mm}$, so dafs 3 Decimeter 400 Theilstriche enthalten. Würde die Summe

der Ablesungsfehler selbst einen ganzen Theilstrich betragen, so wäre hierdurch nur ein Fehler von $^1/_{400} = 0{,}0025$ der ganzen Gröfse bedingt. Die Erfahrung zeigt indessen, dafs selbst in ungünstigen Fällen, so z. B. bei Flüssigkeiten, welche wegen starker Lichtbrechung oder dunkler Farbe die Ablesung erschweren, die Ablesungsfehler selten eine um mehr als $\pm$ 0,002 von den Pyknometerbestimmungen betragende Abweichung verursachen. Ein etwa durch die Capillarität bewirkter Fehler kommt bei der Weite der Röhren nicht in Betracht.

Der Vortheil dieses Apparats besteht hauptsächlich darin, dafs er erlaubt mit Flüssigkeiten zu arbeiten, die einer Bestimmung mittelst anderer Vorrichtungen bei geringer Menge nicht so leicht zugänglich sind; es ist hier namentlich die Anwendung bei geschmolzenen Substanzen hervorzuheben. Man wird in solchen Fällen durch eine dritte Durchbohrung des Korks noch ein Thermometer einführen und so die Bestimmung des Schmelzpunktes mit derjenigen des specifischen Gewichts vereinigen, oder die letztere Bestimmung für verschiedene Temperaturen ausführen.

Ein luftdichter Verschlufs des Verbindungskorkes wird dadurch befördert, dafs man denselben stets etwas feucht erhält; ich bewirke diefs durch zeitweiliges Einreiben mit syrupdickem Glycerin, welches, abgesehen von der gröfseren Reinlichkeit, vor der Anwendung von Oel den Vorzug hat, dafs es den Kork nicht schlüpfrig macht *).

*) Die zum Verschlufs der Laugengefäfse empfohlenen Paraffinstöpsel sind ihrer Zerbrechlichkeit halber wohl nur wenig in Gebrauch gekommen. Ein sehr guter Verschlufs solcher Gefäfse besteht in der Anwendung eines lose schliefsenden Glasstöpsels, welchen man mit einem in Sodalösung ausgekochten, getrockneten und dann mit geschmolzenem Paraffin durchtränkten Stück eines Caoutchoucrohrs überzieht.

Die aufrechte Stellung der Röhre A und damit diejenige des ganzen Apparats wird durch den mehrfach durchbohrten Korkring d bewirkt.

Ueber Terephtalsäure und die Derivate derselben;

von *Warren de la Rue und Hugo Müller* *).

In der Verfolgung einer Untersuchung über das Erdöl von Burmah, mit welcher wir beschäftigt sind, bemerkten wir unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse flüssige Kohlenwasserstoffe, die in diesem Erdöl enthalten sind, eine Säure von besonderen Eigenschaften. Wir sind nahe daran, die Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate, welche sich sehr in die Länge gezogen hat, zum Abschlufs zu bringen; da aber die vollständigere Darlegung unserer Resultate noch nicht so bald erfolgen kann, wollen wir hier eine kurze Anzeige der hauptsächlichsten von uns erhaltenen Resultate geben.

Caillot**) hat vor etwa fünfzehn Jahren unter den Producten der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Terpentinöl eine eigenthümliche Säure gefunden, welche er, zur Erinnerung an ihren Ursprung aus Terpentinöl und ihre Isomerie mit Phtalsäure, als Terephtalsäure bezeichnete. Caillot's Angaben über diese neue Säure waren so kurz und unvollständig, dafs wir, obgleich sich manche Aehnlichkeiten zwischen ihr und der von uns aus dem Erdöl von

---

*) Proceedings of the Royal Society XI, 112.

**) Diese Annalen LXIV, 376. *D. R.*

Burmah erhaltenen Säure zu erkennen gaben, doch seine Versuche mit Terpentinöl wiederholen mufsten, um uns über die Identität der beiden Producte mit Gewifsheit aussprechen zu können. In dem Verlauf dieser Versuche, durch welche diese Identität mit Sicherheit fortgesetzt wurde, fanden wir für die Verbindungen dieser Säure und die Derivate derselben manches Interessante, namentlich die Beziehung der Terephtalsäure zu der bekannten Reihe der aromatischen Säuren — eine Beziehung, welche der der Bernsteinsäure zu den fetten Säuren ganz analog ist. Die nahe Beziehung, welche zwischen der Terephtalsäure und der Benzoësäure existirt, tritt in der deutlichsten Weise in der grofsen Zahl von Derivaten hervor, welche aus der ersteren erhalten werden; in der That findet man für fast alle der characteristischsten Benzoylverbindungen analoge Substanzen unter den Derivaten der Terephtalsäure. Die Terephtalsäure ist eine zweibasische Säure, und dieser Character erhält sich durch ihre mannichfaltigen Umwandlungen; es ist diefs eine Thatsache, welche besonderes Interesse beansprucht.

Die Terephtalsäure bildet mit ihren Derivaten das Anfangsglied einer neuen Reihe gut characterisirter Körper und mag defshalb als der Prototypus einer grofsen Zahl noch unbekannter Substanzen betrachtet werden.

Ohne dafs wir jetzt bei der langwierigen Darstellung der Terephtalsäure verweilen wollen, mag nur erwähnt werden, dafs sie aus verschiedenen Quellen erhalten werden kann. Wir haben z. B. gefunden, dafs sie stets, in verhältnifsmäfsig kleiner Menge, bei der Darstellung der Toluylsäure aus Cymol entsteht; sie bildet sich auch, wenn Cymol zum Zweck der Darstellung von Nitrotoluylsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt wird. Es ist von Wichtigkeit zu erwähnen, dafs das Resultat dasselbe ist, mag das Cymol aus Römisch-Kümmelöl oder Campher bereitet sein.

Dann fanden wir auch, dafs die von Hofmann*) vor einigen Jahren als eine neue Säure $C_9H_8O_4$ beschriebene Insolinsäure mit der Terephtalsäure identisch ist. Die Bildung dieser Säure bei der Behandlung von Römisch-Kümmelöl oder Cuminaldehyd mit Chromsäure erwies sich als das beste Verfahren zur Darstellung der Terephtalsäure abgebend, und der gröfste Theil unserer Versuche wurde mit Terephtalsäure angestellt, die auf diese Art aus Römisch-Kümmelöl dargestellt war.

Die Terephtalsäure ist bekanntlich mit der Phtalsäure isomer und hat die Formel $C_8H_6O_4$. Im reinen Zustand bildet sie ein weifses Pulver, aber wenn sie aus einer siedenden verdünnten Lösung in Alkali ausgeschieden wird, läfst sie sich krystallinisch erhalten. Auf einem Filter gesammelt trocknen diese Krystalle zu papierähnlichen seideglänzenden Massen ein. Die Terephtalsäure ist nicht bemerkbar löslich in Aether, Chloroform, Essigsäure, Wasser oder den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, namentlich in der Wärme, in beträchtlicher Menge, aber ohne dafs Sulfoterephtalsäure gebildet würde, und auf Zusatz von Wasser wird die Säure unverändert ausgeschieden. Beim Erhitzen sublimirt die Terephtalsäure ohne vorgängige Schmelzung; das undeutlich krystallinische Sublimat hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften, wie die ursprünglich angewendete Säure, und es kann somit, im Gegensatz zu anderen zweibasischen Säuren, die Terephtalsäure nicht durch blofses Erhitzen zu Anhydrid umgewandelt werden. Die Terephtalsäure zeigt bezüglich ihrer Salze ein merkwürdiges Verhalten; denn obgleich sie zweibasisch ist, scheint sie keine Doppelsalze zu bilden, und selbst saure Salze lassen sich nur mit der gröfsten Schwierigkeit darstellen.

---

*) Diese Annalen XCVII, 197. *D. R.*

Die Alkalisalze der Terephtalsäure sind alle leichtlöslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Das Kalium-, das Natrium- und das Ammoniumsalz lassen sich deutlich krystallisirt erhalten. Das Calcium- und das Barymsalz sind weniger löslich als die vorgenannten Salze und können in kleinen schuppigen Krystallen erhalten werden. Das Kupfersalz ist ein blafsblaues krystallinisches Pulver. Das Silber- und das Bleisalz bilden, wenn durch wechselseitige Zersetzung ausgeschieden, molkige Niederschläge.

Die Verbindungen der Terephtalsäure mit den Alkoholradicalen sind von besonderem Interesse, sofern sie den directesten Beweis für die zweibasische Natur der Säure abgeben. Es existiren neutrale und saure Verbindungen.

Die neutralen Aether werden entweder durch die Einwirkung von Chlorterephtalyl auf die Alkohole oder durch die Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf das Silber- oder Kaliumsalz der Terephtalsäure erhalten. Der Methyläther $Є_8H_4(ЄH_3)_2Θ_4$ ist die characteristischste Verbindung und läfst sich somit anwenden, um die Terephtalsäure bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Säuren nachzuweisen; diese Aetherart bildet schöne flache prismatische Krystalle von mehreren Zollen Länge, welche oberhalb 100° C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren; sie ist leicht löslich in warmem, wenig löslich in kaltem Alkohol. Der Aethyläther bildet lange prismatische Krystalle, die dem Harnstoff ähnlich sehen; er ist leichtlöslich in kaltem Alkohol. Der Amyläther bildet perlglänzende schuppige Krystalle, ist leichtlöslich in Alkohol und schmilzt bei der Wärme der Hand. Der Phenyläther ist eine weifse krystallinische Substanz und schmilzt oberhalb 100° C.

Die sauren Aetherarten bilden sich im Allgemeinen in kleiner Menge, zugleich mit den neutralen Aethern, bei der Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf

terephtalsaures Silber. Sie sind gut bestimmte einbasische Säuren und bilden krystallisirbare, in Alkohol lösliche Substanzen.

Nitroterephtalsäure $Є_8H_5(NΘ_2)Θ_4$ bildet sich bei der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf Terephtalsäure. Aus gewissen Lösungsmitteln krystallisirt bildet sie deutliche prismatische Krystalle von schwach gelber Farbe. Aus Wasser scheidet sie sich in blumenkohlförmigen Aggregaten ab. Sie ist leichtlöslich in heifsem Alkohol und in heifsem Wasser, und besitzt den zweibasischen Character der Terephtalsäure in noch höherem Grade. Sie bildet gut bestimmte krystallisirbare saure und neutrale Salze. Auch die Aether dieser Säure sind krystallisirbar; sie sind jedoch von denen der Terephtalsäure darin verschieden, dafs sie in Alkohol löslicher sind und bei niedrigeren Temperaturen schmelzen.

Das *Chlorterephtalyl* $Є_8H_4Θ_2Cl_2$ wird, zugleich mit Phosphoroxychlorid (Chlorwasserstoffsäure wird dabei entwickelt), durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Terephtalsäure bei 40° erhalten. Das Chlorterephtalyl ist eine schöne krystallinische Substanz, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Geruch, aber beim Erhitzen einen sehr stechenden Geruch ausstofsend, der an den des Chlorbenzoyls erinnert, welchem es in allen seinen Reactionen ähnlich ist. Mit den Alkoholen bildet es terephtalsaure Aether, mit Ammoniak ein Amid und mit den organischen Basen zusammengesetzte Amide.

Terephtalylamid $Є_8H_8N_2Θ_2$ kann nur erhalten werden durch die Einwirkung von Chlorterephtalyl auf Ammoniak. Es ist eine weifse amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Mit rauchender Salpetersäure behandelt wird es zu *Nitroterephtalylamid* $Є_8H_7(NΘ_2)N_2Θ_2$, welches in schönen Prismen krystallisirt.

Terephtalylamid zeigt ein dem des Benzamids merkwürdig ähnliches Verhalten, wenn es mit Substanzen behandelt wird, welche die Elemente des Wassers zu entziehen vermögen. Es verliert alsdann 2 At. Wasser ($H_2\Theta$) und wird zu *Terephtalylnitril* umgewandelt. Diese merkwürdige Substanz wird am besten durch die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Terephtalylamid dargestellt. Das Terephtalylnitril destillirt als eine Flüssigkeit über, die im Hals der Retorte erstarrt. Es ist farblos und geruchlos, und bildet schöne prismatische Krystalle. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in siedendem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol, und unlöslich in Benzol. Mit caustischen Alkalien gekocht wird es allmälig zersetzt; Ammoniak verflüchtigt sich und Terephtalsäure wird wieder gebildet. Es ist klar, dafs das Terephtalylnitril, wie alle ähnlichen Substanzen, sich als eine Cyanverbindung betrachten läfst, und zwar als die Cyanverbindung des noch unbekannten zweiatomigen Radicals Phenylen Θ_6H_4. Wenn das Phenylen darstellbar wäre, so würde es wohl wenig Schwierigkeit bieten, Terephtalsäure oder eine damit isomere Säure künstlich hervorzubringen.

Die Nitroterephtalsäure erleidet bei Einwirkung reducirender Agentien eine eben solche Umwandlung, wie andere Nitroverbindungen. Das Product dieser Einwirkung ist *Oxyterephtalamsäure* oder die dem Glycocoll analoge Verbindung $\Theta_8H_7N\Theta_4$. Dieses neue Glied der Glycocoll-Gruppe ist eine citronengelbe Substanz, die in dünnen Prismen und manchmal in moosähnlichen Formen krystallisirt; es ist nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Wie andere Substanzen dieser Art verbindet sich das Terephtal-Glycocoll sowohl mit Basen als mit Säuren. Die mit den Basen gebildeten Salze sind krystallisirbar; sie sind leichtlöslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, unter Bildung von Lösungen, welche in höchst bemerkenswerthem Grade

die Eigenschaften der Fluorescenz zeigen und in dieser Beziehung von Prof. Stokes untersucht worden sind. Die wässerige und die alkoholische Lösung des reinen Terephtal-Glycocolls zeigt dieselben Eigenschaften. Die Verbindungen mit Säuren krystallisiren gut; sie werden durch Lösung in einer grofsen Menge Wasser zersetzt; in saurer Lösung zeigen sie keine Fluorescenz. — Die Aether der Oxyterephtalamsäure werden durch Behandlung der entsprechenden Aether der Nitroterephtalsäure mit reducirenden Agentien erhalten. Der Methyläther ist eine schöne krystallinische Substanz, löslich in warmem Alkohol, aber in allen Lösungsmitteln erheblich weniger löslich als das nitroterephtalsaure Methyl. Der Aethyläther krystallisirt in grofsen Krystallen, welche salpetersaurem Uran ähnlich aussehen; die Lösungen dieses Aethers zeigen Fluorescenz im höchsten Grad. Der Methyl- und der Aethyläther der Oxyterephtalamsäure verbinden sich mit Säuren zu gut bestimmten Salzen.

Die Oxyterephtalamsäure sowohl wie auch ihre Aether werden durch salpetrige Säure leicht angegriffen, und es entsteht dabei eine Anzahl neuer Derivate, die in ihrer Natur je nach den Umständen, unter welchen die Einwirkung vor sich geht, verschieden sind. Griefs hat uns vor Kurzem mit einer neuen Klasse merkwürdiger Substanzen bekannt gemacht, welche durch die Einwirkung salpetriger Säure auf eine gewisse Klasse stickstoffhaltiger Körper erhalten werden. Die von ihm durch diese Einwirkung aus Oxybenzaminsäure erhaltenen verschiedenen Derivate haben ihre Repräsentanten auch in der von der zweibasischen Terephtalsäure ausgehenden Reihe, die sich mit der gröfsten Leichtigkeit erhalten lassen. Läfst man salpetrige Säure auf Oxyterephtalamsäure in wässeriger Lösung statt in alkoholischer (wie sie für die von Griefs gefundene Reaction anzuwenden ist) einwirken, so wird die Oxyterephtalamsäure rasch zersetzt; Stickstoff wird

in grofser Menge entwickelt und allmälig scheidet sich eine weifsliche Substanz, *Oxyterephtalsäure* $C_8H_6O_5$ aus. Diese Säure ist eine sehr merkwürdige Substanz, und da die Darstellung derselben bei Weitem weniger Schwierigkeiten bietet als die der analogen Oxysäure der aromatischen Reihe, so bietet sie Gelegenheit, die Natur dieser Klasse von Säuren in gröfserer Ausdehnung untersuchen zu lassen, namentlich da sich erwarten läfst, dafs die genauere Untersuchung der Oxyterephtalsäure einiges Licht auf das Gesetz der Polybasicität werfen wird. Die Oxyterephtalsäure bildet gutkrystallisirende Salze, welche weniger löslich sind, als die entsprechenden terephtalsauren Salze. Ihre neutralen Aetherarten sind flüssig.

Auch das Chloroxyterephtalyl ist eine durch Wasser und durch Alkohole leicht zersetzbare Flüssigkeit.

Das Atomgewicht des Lithiums;

von Dr. *Karl Diehl.*

(Hierzu Fig. 6 auf Tafel I.)

Obwohl die Wissenschaft eine ganze Reihe von Untersuchungen über das Atomgewicht des Lithiums aufzuweisen hat, herrscht doch noch eine solche Unsicherheit über den richtigen Werth desselben, dafs die von anerkannten neueren Beobachtern gefundenen Zahlenwerthe bis nahe um 6 Procente untereinander differiren, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt :

Atomgewicht des Li (H = 1)	berechnet aus	
10,224	LCl	Arfvedson 1817 (Schweigg. J. XXII, 93).
9,76	$\dot{L}\dddot{S}$	Vauquelin 1818 (Ann. chim. phys. VII, 284).
9,60	$\dot{L}\ddot{C}$	C. G. Gmelin 1819 (Gilbert's Ann. LXXII, 399).
10,73	$\dot{L}\dddot{S}$	
10,096	$\dot{L}\dddot{S}$	Kralovanszky 1827 (Schweigg. J. LIV, 231).
10,168	$\dot{L}\dddot{S}$	
6,086	$\dot{L}\dddot{S}$	Hermann 1829 (Pogg. Ann. XV, 480).
6,084	$\dot{L}\ddot{C}$	
6,543	$\dot{L}\dddot{S}$	Berzelius 1829 (Lehrbuch III, 1229).
6,524	$\dot{L}\dddot{S}$	R. Hagen 1839 (Pogg. Ann. XLVIII, 361).
6,95	LCl	Mallet 1857 (Sill. Am. J. [2], XXII, 349).
6,5	$\dot{L}\ddot{C}$	Troost 1857 (Ann. chim. phys. LI, 108).

Eine neue Untersuchung über diesen Gegenstand mit Rücksicht auf die Ursache so ungewöhnlicher Differenzen schien defshalb schon lange dringend geboten. Ich habe daher in Professor Bunsen's Laboratorium diesen Gegenstand von Neuem aufgenommen, und war so glücklich, ein reichliches, über ein Pfund betragendes Lithionmaterial, welches bei einzelnen Darstellungen von Cäsium- und Rubidiumpräparaten aus verschiedenen Mineralwassern im Laboratorium als Nebenproduct erhalten war, benutzen zu können. Es handelte sich zunächst darum, das Lithion frei von allen Verunreinigungen in einer zur Atomgewichtsbestimmung geeigneten Form darzustellen.

Das mir zu diesem Zwecke zu Gebote stehende kohlensaure Lithion zeigte mit oxalsaurem Ammoniak und mit Silbersolution geprüft einen geringen Gehalt an Chlor und Calcium, hinterliefs nach Entfernung des Kalkgehaltes beim Verflüchtigen in der Flamme einen Anflug von Magnesia am Platindraht und gab mit Jodquecksilberpapier eine sehr starke Reaction auf Natron. Aufser diesen Beimengungen von Kalk, Magnesia, Chlor und Natron liefs sich keine Spur von ande-

ren Verunreinigungen entdecken. Da die Atomgewichte dieser Stoffe im Verhältnifs zu dem des Lithions sehr grofs sind, so kam es vor Allem darauf an, jede Spur derselben zu entfernen und sich von ihrer Abwesenheit mit Sicherheit zu überzeugen. Dazu bot die Spectralanalyse ein unersetzliches Hülfsmittel dar, ohne welches diefs ganze Unternehmen, wie ich glaube, unausführbar gewesen sein würde.

Zur Reinigung des Lithionsalzes wurde folgender Weg eingeschlagen : Die Lösung des unreinen Chlorlithiums wurde nach Entfernung des Kalkes durch oxalsaures Ammoniak und der Magnesia durch Aetzbaryt durch Schwefelsäure von Baryt befreit, in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht, mit absolutem Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung verdampft. Der Rückstand zeigte im Spectralapparat eine sehr starke Reaction auf Natron. Die wässerige Lösung desselben wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, das erhaltene kohlensaure Lithion ausgeprefst, wieder in Salzsäure gelöst, abermals durch kohlensaures Ammoniak gefällt und diese Operation so lange wiederholt, bis die Fällungen im Spectralapparat keine Spur der Natriumlinie mehr zeigten. Dieser Punkt war erst nach dreifsigmaliger Fällung und Wiederauflösung zu erreichen. Die Abwesenheit der Natronlinie beweist, dafs das so gereinigte Salz kein Milliontel seines Gewichtes an Natriumverbindungen enthalten konnte. Einige Centigramme der so gereinigten Verbindung am Platindraht in der Flamme verflüchtigt, hinterliefsen keine unter der Loupe sichtbare Spur eines Rückstandes. Der mit Salzsäure befeuchtete Draht gab im Spectralapparat keine Kalklinien, woraus sich schliefsen liefs, dafs kein Hunderttausentel einer Kalkverbindung dem Salze beigemengt sein konnte. Dagegen zeigte das Salz mit Silberlösung geprüft noch einen bedeutenden Gehalt an Chlor, der sich weder durch Auskochen noch durch Auswaschen mit Wasser entfernen liefs.

Erst auf folgende Weise gelang es, diese Verunreinigung zu beseitigen : das kohlensaure Salz wurde mit sorgfältig gereinigter Schwefelsäure zersetzt und bis zum Glühen erhitzt; der Rückstand in viel Wasser gelöst und mit reinem Barytwasser von Schwefelsäure befreit gab eine Lösung von ätzendem Lithion, aus der durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak das kohlensaure Lithion als krystallinisches Pulver wieder erhalten wurde. Dasselbe zeigte sich nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser bei der Prüfung im Spectralapparat völlig frei von Baryt, Kalk und Natron, und eben so bei der Prüfung mit Reagentien nicht minder frei von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Zum Nachweis der Abwesenheit von Magnesia wurden 1,5 Grm. des Salzes in wässeriger Lösung mit phosphorsaurem Natron und einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak versetzt, nachdem die Lösung mit so viel Wasser verdünnt war, dafs kein phosphorsaures Lithion gefällt werden konnte; die in der Kälte 24 Stunden sich selbst überlassene Flüssigkeit setzte keine Spur von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ab. Mit dem so gereinigten Präparate sind alle im Folgenden mitgetheilten Bestimmungen ausgeführt.

Berücksichtigt man nur die neueren Atomgewichtsbestimmungen des Lithiums von Berzelius, Hagen, Troost und Mallet, indem man die übrigen, vor mehr als dreifsig Jahren offenbar mit unvollkommenen Mitteln ausgeführten Versuche aufser Acht läfst, so zeigen die von den drei Erstgenannten gefundenen Zahlenwerthe eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, nämlich :

6,543	Berzelius
6,524	Hagen
6,5	Troost,

während die von Mallet gefundene Zahl :

6,95

sehr viel gröfser ist. Diese letztere Zahl verdient aufserdem sehr wenig Vertrauen, da sie aus einer Analyse von Chlorlithium abgeleitet ist, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Alkohol von Chlornatrium befreit war. Dafs eine solche Reinigung vollkommen unzulässig ist, davon kann man sich leicht durch die Spectralreaction überzeugen. Selbst wenn das Chlorlithium sich in wenig mehr als seinem Gewichte Alkohol ohne Rückstand auflöst, läfst sich darin noch an der Natronlinie im Spectrum ein bedeutender Rückhalt an Natrium erkennen. Bei der bewunderungswürdigen Genauigkeit, welche den Berzelius'schen Bestimmungen eigen zu sein pflegt, und der Uebereinstimmung, welche sich aus den Resultaten zweier späterer Beobachter ergiebt, sollte man daher glauben, dafs die Zahl 6,5 dem wahren Atomgewicht des Lithiums sehr nahe kommen müsse. Allein bei Wiederholung der von Berzelius behufs der Atomgewichtsbestimmung ausgeführten Analyse des schwefelsauren Lithions habe ich mit Hülfe der Spectralreaction eine Fehlerquelle aufgefunden, die keinen Zweifel läfst, dafs das Atomgewicht des Lithiums bedeutend gröfser als 6,5 sein mufs.

Das aus reinem kohlensaurem Lithion mit reiner Schwefelsäure dargestellte und aus Wasser umkrystallisirte schwefelsaure Lithion kann durch Erhitzen im Chlorzinkbade bei 130° C. völlig wasserfrei erhalten werden. 3,952 Grm. des so von Wasser befreiten Salzes wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und kochend mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde mittelst Decantation durch ein Filter so lange ausgewaschen, bis nur noch ein Hundertmilliontel von der ursprünglichen Flüssigkeit darin zurückgeblieben sein konnte, und die Waschwasser in einer Platinschale bis zu einem kleinen Volum wieder eingedampft, wobei eine kleine Menge schwefelsauren Baryts sich ausschied, der auf einem kleinen Filter gesammelt und ausgewaschen wurde.

Nachdem darauf die ausgewaschene Hauptmasse des Barytniederschlages in einen Platintiegel gespült und mit dem Barytsalz des verbrannten Filters vereinigt worden war, ergaben sich als Gesammtgewicht des geglühten schwefelsauren Baryts 8,4368 Grm. Berechnet man aus diesem Versuch das Atomgewicht des Lithiums, so erhält man die Zahl 6,5710, welche nur um 0,028 von dem Atomgewicht abweicht, welches Berzelius aus seiner Analyse des schwefelsauren Salzes abgeleitet hat.

Allein bei der Prüfung des Barytniederschlages im Spectralapparat liefs sich sogleich erkennen, dafs die gefundene Zahl zu klein sein mufs, dafs die Uebereinstimmung der von Berzelius, Hagen, Troost und mir erhaltenen Resultate auf einer gemeinschaftlichen Fehlerquelle beruht. Der Niederschlag zeigte nämlich noch eine Lithionreaction von grofser Intensität und Dauer, die selbst durch oft wiederholtes Auskochen mit ziemlich concentrirter Salzsäure nicht ganz entfernt werden konnte. Der Barytniederschlag wog nach dieser Behandlung 8,3781 Grm.; berechnet man mit Rücksicht auf diese Zahl das Atomgewicht, so erhält man die Zahl 6,953. Auch diese Zahl mufs immer noch unterhalb des wahren Atomgewichtes liegen, da sich beide Barytniederschläge, der ausgekochte sowohl wie der aus dem Auszug durch Abdampfen gewonnene, im Spectralapparat noch bedeutend lithionhaltig erwiesen.

Da sich diesen Versuchen zufolge die Schwefelsäurebestimmung des schwefelsauren Lithions nicht mit Schärfe ausführen läfst, das Chlorlithium aber ebenfalls zu einer genauen Atomgewichtsbestimmung wenig geeignet erscheint, weil es an der Luft zerfliefslich ist und beim Schmelzen leicht basisch wird, so habe ich mich des bei 130° C. getrockneten kohlensauren Lithions bedient, welches eine vollkommen constante Zusammensetzung besitzt und dessen Kohlensäure leicht mit

verhältnifsmäfsig grofser Genauigkeit bestimmt werden kann. Ich bediente mich dazu eines kleinen, durch Fig. 6 auf Taf. I verdeutlichten Apparates, welcher im Laboratorium des Herrn Professor Bunsen zu solchen Bestimmungen angewandt zu werden pflegt.

Derselbe besteht aus einem Kölbchen von dünnem Glase *A*, worin das in dem kleinen Becher *B* abgewogene Lithionsalz und die zur Zersetzung desselben bestimmte verdünnte Schwefelsäure sich befindet. Das Kölbchen ist durch einen weichen Champagnerkork verschlossen, der mindestens einen Zoll tief in den Hals hinabreicht und durch welchen das mit dem Apparat gewogene Chlorcalciumrohr *C* geleitet ist, vor welchem noch ein zweites für sich gewogenes Chlorcalciumrohr *D* sich befindet. Beide Röhren waren mit nicht staubigem, noch nicht durch Glühen basisch gewordenem Chlorcalcium gefüllt. Die sehr langsam durch vorsichtiges Neigen des Kölbchens ausgetriebene Kohlensäure wurde mittelst eines Aspirators durch einen getrockneten Luftstrom ausgetrieben, wobei das in der Flüssigkeit absorbirte Gas durch Aufkochen entfernt wurde. Vor den Versuchen prüfte ich den Apparat auf die Weise, dafs durch das nur mit Wasser gefüllte Kölbchen, nachdem das Wasser bis zum Aufkochen erhitzt war, ein trockener Luftstrom hindurchgezogen wurde. Das unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln bestimmte Gewicht des Apparates änderte sich dabei nie mehr als um wenige Zehntel Milligramme. Bei den folgenden Versuchen selbst wurde stets vor der ersten Wägung kurze Zeit ein trockener Luftstrom durch den Apparat gezogen. Die folgenden Wägungen nach Entfernung der Kohlensäure durch die im Kölbchen befindliche verdünnte chemisch reine Schwefelsäure wurden so lange wiederholt, bis das Gewicht sich als constant erwies, was gewöhnlich schon nach dem ersten Durchsaugen des trockenen Luftstromes der Fall war.

Bestimmungen.

I.	Angewandtes kohlensaures Lithion	4,5229 Grm.
	Gefundene Kohlensäure	2,6876 Grm.
II.	Angewandtes kohlensaures Lithion	3,3511 Grm.
	Gefundene Kohlensäure	1,9907 Grm.
III.	Angewandtes kohlensaures Lithion	3,9324 Grm.
	Gefundene Kohlensäure	2,3374 Grm.
IV.	Angewandtes kohlensaures Lithion	3,7469 Grm.
	Gefundene Kohlensäure	2,2257 Grm.

Aus diesen vier Bestimmungen ergiebt sich als Zahlenwerth für das Atomgewicht des Lithiums :

I.	7,023
II.	7,034
III.	7,012
IV.	7,036
im Mittel	*7,026.*

Die bekannten Verhältnisse, welche man zwischen den Atomgewichtszahlen des Kaliums, Natriums und Lithiums nachweisen wollte, würden sich nun bei diesem neuen Zahlenwerth des Lithiums in auffallender Weise präcisiren :

Ka	39,13	(Stas)
Li	7,02	(Diehl)
	46,15.	
Na	23,07	
Na	23,05	(Stas).

Heidelberg, den 13. October 1861.

Bestimmung von Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen;

von *L. Playfair* und *J. A. Wanklyn* *).

(Hierzu Figur 7 auf Tafel I.)

Die Verff. beziehen sich auf Regnault's Versuche, nach welchen Wasserdampf in der Atmosphäre bei gewöhnlichen Temperaturen dieselbe Dampfdichte hat, wie Wasserdampf bei 100° C.; sie theilen neue Versuche mit Alkohol und Aether mit, um zu zeigen, dafs diese Dämpfe, wenn mit Wasserstoffgas gemischt, ihre normale Dichte bei 20 bis 30° C. unter den Siedepunkten der Flüssigkeiten bewahren, und sie schliefsen, dafs allgemein Dämpfe, wenn ein permanentes Gas nur theilweise sättigend, ihre normalen Dichten noch bei niedrigen Temperaturen haben.

Aus ihren Untersuchungen leiten die Verff. die — zwar auffallende, aber mit der Theorie ganz in Einklang stehende — Folgerung ab, dafs permanente Gase die Eigenschaft haben, Dämpfe zu wahren Gasen zu machen. Genauer ausgedrückt ist die Behauptung der Verff.: „die Gegenwart eines permanenten Gases wirkt auf einen Dampf ein, so dafs sein Ausdehnungscoëfficient für Temperaturen, die seinem Verflüssigungspunkt nahe liegen, sich dem für die höchsten Temperaturen geltenden Ausdehnungscoëfficienten zu nähern strebt."

Die Verff. bemerken sofort, dafs die Zumischung eines permanenten Gases dazu helfen kann, zwischen Fällen, wo einem Dampf ein ungewöhnlich hoher Ausdehnungscoëfficient zukommt, und solchen Fällen, wo chemische Veränderung

---

*) Aus d. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh IV, 395 mitgetheilt.

eintritt, unterscheiden zu lassen. Es wird auch möglich sein, durch Anwendung eines permanenten Gases, Dampfdichten solcher Verbindungen zu bestimmen, welche sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, im Sieden erhalten lassen.

Bei Versuchen mit Substanzen, welche sich über ihren Siedepunkt erhitzen lassen, befolgen die Verff. Gay-Lussac's Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte. Eine kleine Modification dieses Verfahrens ist indessen doch nöthig. Bevor man das die abgewogene Substanz enthaltende Glaskügelchen in den Apparat bringt, wird trockenes Wasserstoffgas in die graduirte Röhre gebracht und mit allen Vorsichtsmafsregeln, wie sie bei einer Gasanalyse beachtet werden, gemessen. Es ist selbstverständlich, dafs bei der nachherigen Berechnung das auf Normaltemperatur und Normaldruck reducirte Wasserstoffvolum von dem, gleichfalls auf Normaltemperatur und Normaldruck reducirten Volum der Mischung von Gas und Dampf abgezogen werden mufs.

Wenn sich die Substanz nicht bis zu ihrem Siedepunkt erhitzen läfst, so wenden die Verff. ein Verfahren an, welches im Princip dem von Dumas ähnlich aber in den Einzelnheiten der Ausführung sehr davon verschieden ist. Dumas' Ballon mit dem ausgezogenen Hals wird (vgl. Fig. 7 auf Taf. I) durch zwei Kugeln, zusammen von etwa 300 Cubikcentimetern Räumlichkeit, ersetzt, die mit einander in Verbindung stehen und nach jeder Seite in eine enge Röhre ausmünden. An einer dieser engen Röhren sind einige kleine Erweiterungen geblasen (*b*); die andere ist einfach umgebogen (*D*). Der Apparat, dessen Gewicht 70 Grm. nicht übersteigen sollte, wird in trockner Luft gewogen und dann in ein Bad gebracht, in welchem er mittelst eines Retortenhalters bei der Verbindungsstelle zwischen den grofsen Kugeln *C* und *C* festgehalten wird. Das Ende *A*, welches nach der einen Seite über das Bad hinaussteht, setzt man mit einem Wasserstoff-Ent-

wickelungsapparat in Verbindung; das andere Ende *D* geht durch ein Loch an der entgegengesetzten Seite des Bades, welches mittelst Kitt wasserdicht verwahrt ist. Trocknes Wasserstoffgas wird durch die ganze Vorrichtung geleitet und entweicht bei *D* durch eine mittelst einer Caoutchouc-Verbindung angefügte lange enge Röhre.

Das Bad wird nun zunächst mit warmem Wasser gefüllt, bis dieses die Umbiegungen *a* und *a* überdeckt. Die Verbindung mit dem Wasserstoff-Entwickelungsapparat wird dann für einen Augenblick unterbrochen, damit eine kleine Menge der Substanz bei *A* in den Apparat gebracht werden könne. Die Substanz, welche die kleine Kugel *b* höchstens bis zur Hälfte anfüllen darf, wird in dem Wasserstoffstrom theilweise verflüchtigt und kommt als Dampf in den Theil *C C* des Apparats. Während dieser ganzen Zeit wird die Temperatur des Bads in allen Theilen desselben durch stetes Umrühren gleichförmig und in sehr langsamem Steigen erhalten. Hat man sich der Temperatur, für welche eine Bestimmung gemacht werden soll, bis auf einige Grade genähert, so wird der Wasserstoffstrom fast unterbrochen, so dafs die Kugeln *C* und *C* weniger Dampf enthalten, als bei der Zuschmelztemperatur das Gas vollständig sättigt. Man läfst nun das Wasser aus dem Bade, durch Oeffnen eines am Boden desselben befindlichen grofsen Zapfens, abfliefsen, bis die Umbiegungen *a* und *a* frei von Wasser, die Kugeln *C* und *C* aber noch davon bedeckt sind. Sobald nun der Wasserstoffstrom ganz unterbrochen ist, schmilzt man mit einer Löthrohrflamme den Apparat bei *a* und *a* ab. Die Temperatur des Bades und der Barometerstand sind hierbei zu beobachten. Nach dem Reinigen wird der Apparat (welcher nun aus drei Theilen besteht, nämlich dem zugeschmolzenen Theile *CC* und den beiden Enden *b* und *D*) gewogen.

Die Räumlichkeit des Apparats wird gefunden, indem man ihn vollständig mit Wasser füllt und wiegt; aber vorher mufs das Volum des beim Zuschmelzen darin enthaltenen Wasserstoffs ermittelt werden. Bricht man eins der Enden unter Wasser ab, so erhebt sich dieses in die Kugeln, und nach einiger Zeit ist die ganze Menge des Dampfs absorbirt, während der Wasserstoff zurückbleibt. Die Kugeln müssen nun, ohne dafs ihre Temperatur sich ändert, aus dem Wasser genommen und mit dem in sie eingetretenen Wasser gewogen werden. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem der mit Wasser ganz gefüllten Kugeln giebt das Gewicht in Grammen, welches das Volum des eingeschlossenen Wasserstoffs in Cubikcentimetern ausdrückt; der Druck ist der Barometerstand *minus* der in die Kugeln eingetretenen Wassersäule; die Temperatur ist die des Wassers.

Es folgt hier als Beispiel die Bestimmung der Dampfdichte des Alkohols bei 30° unter dem Siedepunkt desselben :

Barometerstand (bei 0°)	763,09 MM.
Temperatur im Wagekasten	7,5° C.
Gew. d. Apparats in trockener Luft . . .	69,959 Grm.
Temp. beim Zuschmelzen . , ...	48° C.
Gew. d. Apparats + Wasserstoff + Dampf	69,5275 Grm.
Gew. d. Apparats + Wasser (bei 5,2° C.) .	191,76 Grm.
Gew. d. mit Wasser gefüllten Apparates .	545,36 Grm.
Höhe der Wassersäule	122 MM.

Hieraus folgt :

Vol.*) d. Wasserstoffs + Dampfs :	406,43 CC.	entspr.	0,1695 Grm.
Vol. d. Wasserstoffs . . .	341,27 „	„	0,0306 „
	65,16 „		0,1389 „

*) auf 0° und 760 MM. Druck reducirt.

65,16 CC. Alkoholdampf wiegen also 0,1389 Grm.
65,16 „ Luft „ aber 0,0843 „ ;

es ist mithin die Dampfdichte des Alkohols $= \frac{0,1389}{0,0843} = 1,648.$

Die Verff. haben ihre Versuche auf Essigsäure und andere Substanzen ausgedehnt. Bei niedrigen Temperaturen ist die Dampfdichte der Essigsäure nahezu 4,00, einerlei wieviel Wasserstoff man angewendet hat. Bei höheren Temperaturen nähert sich die Dampfdichte der Zahl 2,00, ohne dafs man jedoch so stark zu erhitzen braucht, wie diefs bei Cahours' Versuchen nöthig war.

Die Verff. sind mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt.

Nachträgliche Bemerkungen über die Darstellung von Zinkäthyl;

von *L. Pebal.*

Als ich die Notiz „Ueber eine leichte Methode zur Darstellung von Zinkäthyl" (diese Annalen CXVIII, 22) veröffentlichte, hatten bis dahin sämmtliche in dieser Richtung angestellte Versuche das gewünschte Resultat ergeben und ich hatte keine Veranlassung, Umstände erst aufzusuchen, welche die Bildung von Zinkäthyl möglicherweise verhindern konnten.

Kurz nachher wurde ich freundlichst aufmerksam gemacht, dafs man bei scheinbar genauer Beachtung meiner Angaben in räthselhafter Weise das eine Mal nahezu die berechnete Menge von Zinkäthyl erhält, das andere Mal wieder fast keine Spur davon. Später hatte ich Gelegenheit, die gleiche Erfahrung in meinem Laboratorium selbst zu machen.

Aus einer Versuchsreihe, welche in Folge dessen auf meine Veranlassung Herr Freund durchgeführt hat, geht nun hervor, dafs das Gelingen der Darstellung wesentlich von der molecularen Beschaffenheit des Zinks abhängt.

Die Beobachtung, dafs granulirtes Zink mit Schwefelsäure erst dann *lebhaft* Wasserstoff entwickelt, wenn die äufsere Schichte der Zinkkörner bereits aufgelöst ist, hatte mich vornherein veranlafst, nur angeätztes Zink zur Darstellung von Zinkäthyl verwenden zu lassen. Die erwähnten Versuche haben nun in der That gezeigt, dafs ein Gemisch von Jodäthyl und Aether auf *blankes granulirtes* Zink (dargestellt durch Eingiefsen von geschmolzenem Zink durch ein Sieb in kaltes Wasser aus einer Höhe von etwa 2 Fufs) unter den gegebenen Umständen selbst bei mehrtägigem Erwärmen fast gar nicht einwirkt. Entfernt man aber vorher die äufsere Schichte der Zinkkörner und Blättchen durch *starkes* Aetzen so, dafs die Oberfläche derselben matt grau erscheint, so erfolgt die Bildung von Zinkäthyl sehr vollständig in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit. Zum Beweise dessen mögen folgende Zahlen dienen :

Versuch I. Angewendet : 191 Grm. Jodäthyl. Das Gemenge blieb erst durch eine Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann durch etwa $3^1/_2$ Stunden erhitzt.

Versuch II. Angewendet : 158 Grm. Jodäthyl. Jodäthyl und Aether waren nur auf gewöhnliche Weise und nicht mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknet worden. Dauer der Einwirkung ungefähr wie bei Versuch I.

	I.		II.	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Gewichtszunahme des Zinks durch Umwandlung in Jodzink	116	115,7	99	95,7
Verbrauchtes Zink	77	79,8	60	65,8.

Es hat sich herausgestellt, dafs die Ursache des Mifslingens einiger Versuche in meinem Laboratorium zum Theile am ungenügenden Aetzen des Zinks, zum Theile an mangelhafter Reinigung schon gebrauchten Zinks von anhängendem Jodzink lag. In letzterem Falle bildet sich, wenn das feuchte Zink längere Zeit an der Luft liegt, beim Trocknen ein fester Ueberzug, welcher die Einwirkung verhindert.

Bei Anwendung von stark angeätztem Zink*blech* wurde in drei Versuchen kein Zinkäthyl erhalten.

Zweckmäfsig ist es, zwischen der Retorte D und dem Manometergefäfse E (diese Ann. CXVIII, Taf. I, Fig. 1) einen Kühler einzuschalten, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, das Wasserbad gleich Anfangs stärker zu erwärmen, ohne die Tension der Dämpfe in der Retorte zu sehr zu steigern; es scheint, dafs in diesem Falle die Bildung von Zinkäthyl schneller vor sich geht.

Meinen Erfahrungen zufolge lassen sich bei Anwendung von Glasretorten nicht gut gröfsere Mengen von Jodäthyl als etwa 200 bis 300 Grm. auf einmal in Zinkäthyl umwandeln, weil es dann schwer hält, den Retorteninhalt schliefslich durch die ganze Masse auf die zur Austreibung der letzten Antheile von Zinkäthyl erforderliche Temperatur zu bringen, ohne die Retorte zu opfern. Ein passend geformtes Gefäfs aus Kupferblech dürfte in diesem Falle gute Dienste leisten. Man braucht den Retorteninhalt nicht zu sehen, weil sich die Beendigung der Operation durch eine bedeutende Verminderung der Dampftension ankündigt.

Als Kohlensäureentwickelungsapparat dient mir eine Vorrichtung, welche sich durch Einfachheit und Zweckmäfsigkeit empfiehlt. Zwei grofse Flaschen mit sehr weiten Hälsen und seitlich am Boden mit Tubus versehen, sind durch letztere mittelst eines entsprechend langen und ziemlich weiten Caoutchoucrohres verbunden. Der Hals der einen Flasche läfst sich leicht durch Auflegen eines Caoutchoucringes und Anpressen einer Metallplatte luftdicht schliefsen. Diese Metallplatte ist durchbohrt und trägt ein Ansatzrohr zum Anstecken eines Gummischlauches. In dieser Flasche wird das Material, aus welchem man Kohlensäure entwickeln will, in ein lockeres Gewebe gebunden, aufgehängt oder auf einen Rost gelegt.

Die zweite Flasche dient als Säurebehälter und wird gehoben oder gesenkt, je nachdem man die Kohlensäure unter einem gröfseren oder geringeren Druck ausströmen lassen will. Die zunächst mit Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure wird durch Zweigröhren zu den Apparaten Fig. 1 u. 2 (loc. cit.) geleitet. Die Kölbchen B, B' fallen hier natürlich weg.

Ueber einige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n;

von *F. Guthrie*.

Vierte Abhandlung*).

Viele von den Substanzen, deren Bildung und Eigenschaften ich in den vorhergehenden Abhandlungen beschrieben habe, sind nicht flüchtige unkrystallisirbare Flüssigkeiten. Bei ihnen sind also die für die Frage, ob eine Substanz aus Einer chemischen Verbindung bestehe, so oft in Anwendung gebrachten Kriterien — Constanz des Siedepunkts und Krystallisirtsein — nicht anwendbar. Obgleich diese Kriterien auch für viele andere Körper, sowohl organische als unorganische — und zwar feste, flüssige und gasförmige —, fehlen, deren Homogeneïtät in dem eben angedeuteten Sinn des Worts nie bezweifelt wurde, ist doch wohl die Beibringung weiterer Beweise in dieser Beziehung nicht überflüssig.

*) Chem. Soc. Quart. Journ. XIV, 128. Die vorhergehenden Abhandlungen vgl. diese Annalen CXIII, 266, CXVI, 234 und CXIX, 83. *D. R.*

Ein in solchen Fällen vorzugsweise anwendbares Beweisverfahren beruht auf fractionirter Lösung. Es ist dieses Verfahren bereits mit Erfolg zur Prüfung der Homogeneïtät von Gasen in Anwendung gebracht worden. Es läfst sich das ihm zu Grunde liegende Princip in folgender Weise formuliren : „Wenn ein Lösungsmittel einen Körper theilweise aufgelöst hat, und der ganze Körper dieselbe Zusammensetzung zeigt wie jeder der Theile (das Gelöste und das Ungelöste) oder die beiden letzteren dieselbe Zusammensetzung ergeben, so besteht der der Untersuchung unterworfene Körper nur aus Einem chemischen Individuum oder er ist homogen.“ Kein Gemenge kann dieses Resultat ergeben, aufser wenn seine Gemengtheile unter sich isomer oder polymer sind. Der eben formulirte Satz ist natürlich nur so weit wahr, als die Behauptung, dafs es keine zwei Körper giebt, welche sich in demselben Lösungsmittel unter denselben Umständen in genau derselben Menge lösen, aufser wenn die Löslichkeit beider Körper unendlich grofs ist. — Jenen Satz umzudrehen, kann unrichtig sein, sofern bei der theilweisen Lösung auch Zersetzung eintreten kann.

Die Substanzen, welche ich nach dem eben besprochenen Verfahren prüfte, sind diejenigen zwei unter den früher beschriebenen, welche am reichsten an Derivaten zu sein scheinen, nämlich Aethylenbisulfochlorid $C_4H_4S_2Cl$ und Amylenbisulfochlorid $C_{10}H_{10}S_2Cl$. Es wurde in folgender Weise verfahren. Einige Grm. Aethylenbisulfochlorid wurden mit etwa 85grädigem Alkohol erwärmt, bis ungefähr die Hälfte aufgelöst war. Die alkoholische Lösung wurde dann abgegossen, der Alkohol durch Verdunsten im Wasserbade und Waschen mit Wasser entfernt. Das Product ergab, wie folgende Zusammenstellung zeigt, dieselbe Zusammensetzung, welche die ganze Substanz ergeben hatte :

	Berechnet	Gefunden	
	($C_4H_4S_2Cl$)	Ganze Substanz	Gelöste Portion
C	25,13	25,93	25,27
H	4,19	4,32	4,36
S	33,51	33,47	33,88
Cl	37,17	36,29	36,00
	200,00	100,01	99,51

Etwa dieselbe Menge Amylenbisulfochlorid wurde ganz in der nämlichen Weise behandelt. Auch hier ergab die gelöste Portion dieselbe Zusammensetzung, welche die ganze Substanz ergeben hatte :

	Berechnet	Gefunden	
	($C_{10}H_{10}S_2Cl$)	Ganze Substanz	Gelöste Portion
C	43,64	43,80	—
H	7,27	7,47	—
S	23,27	23,93	23,81
Cl	25,82	24,73	25,66
	100,00	99,93	

Es hat sich somit in beiden Fällen für die ganze Substanz und für die gelöste Portion dieselbe procentische Zusammensetzung ergeben und es ist hiermit, unter den oben näher besprochenen Einschränkungen, die Homogeneïtät beider Substanzen dargethan.

Es ist bereits die merkwürdige Beziehung besprochen worden, welche zwischen dem Chloräthylenbisulfochlorid und dem Aethylbisulfid bezüglich der Einwirkung des Chlors auf beide Substanzen stattfindet. Es bildet sich in beiden Fällen Bichloräthylenchlorosulfid oder Terchloräthylsulfid :

$$C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}SCl \text{ oder } C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}S.$$

Diese Identität des Products erstreckt sich auch auf das Aethylenbisulfochlorid. Werden einige Grm. Aethylenbisulfochlorid der Einwirkung eines Stromes von trockenem Chlorgas ausgesetzt, und läfst man diese Einwirkung während einiger

Stunden andauern und unterstützt sie zuletzt durch Erwärmen im Wasserbad, so wird ein Product erhalten, das nach dem Austreiben des überschüssigen Chlors durch einen Kohlensäurestrom 70,69 pC. Chlor und 10,63 pC. Schwefel ergab; für das Terchloräthylsulfid berechnen sich 71,73 pC. Chlor und 10,63 pC. Schwefel. Durch die Einwirkung des Chlors wird somit auch das Aethylenbisulfochlorid zu Terchloräthylsulfid umgewandelt. *Gegen Chlor* verhalten sich somit Verbindungen $C_nH_nS_2Cl$ wie die Sulfide chlorhaltiger Radicale $C_n{H_n \atop Cl}\Big\} S_2$, sofern die Bisulfide der Radicale C_nH_{n+1} dieselben Producte entstehen lassen.

Wie schon früher gezeigt wurde, wird durch Behandlung von $C_{10}H_{10}S_2Cl$ mit Bleioxyd oder mit Kalihydrat das in der ersteren Verbindung enthaltene Chlor durch O resp. durch HO_2 ersetzt. Ohne Zweifel würde $C_4H_4S_2Cl$ bei dem Behandeln mit Bleioxyd $C_4H_4S_2O$ liefern. Bis jetzt habe ich nur die Einwirkung des Kalihydrats auf $C_4H_4S_2Cl$ untersucht. Werden diese zwei Substanzen, beide in alkoholischer Lösung, zusammen gelinde erwärmt, so erfolgt sofortige und vollständige Einwirkung. War das Kalihydrat in schwachem Ueberschusse angewendet, und wird die von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit durch Eindampfen vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser gewaschen, so erhält man *Aethylenbisulfoxydhydrat* $C_4H_4S_2O \, . \, HO$ im reinen Zustand:

	berechnet	gefunden
C	31,17	31,33
H	6,49	6,67
S	41,56	42,26
O	20,78	—
	100,00.	

Das Aethylenbisulfoxydhydrat ist eine gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; wie der Körper, aus welchem es entsteht, wirkt es heftig auf die Schleimhaut ein. Es ist löslich in Alkohol und in Aether, aber nicht in Wasser.

Weitere Umwandlungen, welche mit der im Vorstehenden und den in den früheren Abhandlungen beschriebenen in engem Zusammenhang stehen, ergeben sich durch die Ersetzung des Chlors in der Verbindung $C_{10}H_{10}S_2Cl$ durch Cyan und Schwefelcyan. Das für beide Fälle angewendete Verfahren war dem, um Ersetzungen von Cl durch O und HO_2 zu bewirken, in Anwendung gebrachten ähnlich; die Verbindung $C_{10}H_{10}S_2Cl$ wurde in alkoholischer Lösung mit Cyankalium respect. Schwefelcyankalium digerirt. Die wechselseitige Zersetzung geht ganz glatt vor sich. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlorkaliums wird das Filtrat im Wasserbad eingedampft, und das Rückständige mit Wasser gewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Die in beiden Fällen resultirenden Producte sind Flüssigkeiten, welche sich kaum durch den Geruch oder nach anderen physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden lassen; doch sind ihre spec. Gewichte bestimmt von einander verschieden. Das erste (mit Cyankalium erhaltene) Product ergab bei der Analyse Zahlen, welche den nach der Formel $C_{10}H_{10}S_2Cy$ sich berechnenden sehr nahe kommen:

	berechnet	gefunden
C	56,25	55,65
H	7,81	7,60
S	25,00	24,66
N	10,94	—
	100,00.	

Das spec. Gewicht dieser Substanz ist 1,07 bei 13°. Da man wohl darüber nicht in Zweifel sein kann, dafs der

Schwefel und das Cyan in dieser Verbindung nicht als Schwefelcyan enthalten sind (im letzteren Falle würden S_4Cy_2 durch $C_{10}H_{10}$ beansprucht werden), so wird diese Substanz wohl passender als *Amylenbithiocyanid* wie als Amylensulfocyanid oder Amylensulfocyanid bezeichnet.

Das durch die Einwirkung von Schwefelcyankalium auf das Amylenbisulfochlorid resultirende Product ergab Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_{10}S_2S_2Cy$ entsprechen :

	berechnet	gefunden
C	45,00	44,46
H	6,25	6,54
S	40,00	39,32
N	8,75	—
	100,00	

Das spec. Gewicht dieser Substanz ist 1,16 bei 13°. Der wenigst zweideutige Name, welcher ihr gegeben werden kann, ist vielleicht : *Amylenbithio-bithiocyanid.*

Vergleichen wir nun die hier und in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Verhaltungsweisen der Körper $C_4H_4S_2Cl$ und $C_{10}H_{10}S_2Cl$ mit der einer Haloïdverbindung eines Radicals von der Form $C_nH_{n+1}X$, so müssen wir sofort den Parallelismus bei Zersetzungen, wo sich wiederum Verbindungen bilden, für die beiden Fälle zugeben, und damit, dafs sich Körper von der Form $C_nH_nS_2Cl$ wie die Chlorverbindungen $C_nH_{n+1}Cl$ gegen Oxyde, Oxydhydrate, Cyanmetalle und Schwefelcyanmetalle verhalten.

$$\left.\begin{array}{l} C_nH_{n+1}X + MO = C_nH_{n+1}O + MX \\ C_nH_nS_2Cl + MO = C_nH_nS_2O + MCl \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_nH_{n+1}X + MHO_2 = C_nH_{n+1}HO_2 + MX \\ C_nH_nS_2Cl + MHO_2 = C_nH_nS_2HO_2 + MCl \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_nH_{n+1}X + MCy = C_nH_{n+1}Cy + MX \\ C_nH_nS_2Cl + MCy = C_nH_nS_2Cy + MCl \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_nH_{n+1}X + MS_2Cy = C_nH_{n+1}S_2Cy + MX \\ C_nH_nS_2Cl + MS_2Cy = C_nH_nS_2S_2Cy + MCl \end{array}\right\}$$

Die rationelle Formel der Verbindung $C_nH_nS_2Cl$, um das Verhalten gegen Oxyde, Oxydhydrate u. a. auszudrücken, läfst sich somit $C_n{H_n \atop S_2}\}Cl$ schreiben, in welcher Formel wir die Chlorverbindung eines schwefelhaltigen Radicals haben; denn bei Einwirkung der eben genannten Substanzen bleiben der Schwefel und der Kohlenwasserstoff zusammen. Wir sehen hier ein beachtenswerthes Beispiel, wie die rationelle Formel einer Substanz je nach der Verschiedenheit der chemischen Einwirkung, auf welche sie gestützt wird, eine verschiedene sein kann.

Nach der eben dargelegten Ansicht lassen sich die Körper $C_nH_nS_2O$ und $C_nH_nS_2HO_2$ als ein Aether und der zugehörige Alkohol betrachten. Ein weiterer Grund dafür, die Verbindung $C_{10}H_{10}S_2HO_2$ als einen Alkohol zu betrachten, ergiebt sich aus der Thatsache, dafs durch Eintröpfeln derselben in kalt gehaltene stark überschüssige concentrirte Schwefelsäure eine gepaarte Säure erhalten wird, die ein lösliches Barytsalz bildet; diese Säure wird später beschrieben werden. Ferner scheint — nach einigen wenigen Versuchen, welche ich in dieser Richtung anstellte — bei der Einwirkung von essigsaurem Kali das Acetylhyperoxyd an die Stelle des Chlors in $C_{10}H_{10}S_2Cl$ treten zu können, unter Bildung von essigsaurem Bisulfamylen

$$C_{10}H_{10}S_2O\,C_4H_3O_3 \text{ oder } C_{10}H_{10}{S_2 \atop C_4H_3O_4},$$

welcher Körper dem Essigäther analog wäre. Auf solche Derivate kann ich jetzt noch nicht näher eingehen.

Da der Körper $C_{10}H_{10}S_2Cl$ so reich an Derivaten ist, so wird es von Wichtigkeit, die Bildung und die Eigenschaften der Körper zu untersuchen, welche durch die Vereinigung des Amylens mit Schwefel allein oder mit Chlor allein entstehen, nämlich der Verbindungen $C_{10}H_{10}S_2$ und $C_{10}H_{10}Cl_2$.

Die erstere dieser beiden Verbindungen, das *Amylenbisulfid* läfst sich leicht durch directe Reduction von $C_{10}H_{10}S_2Cl$ mittelst metallischen Zinks erhalten. Wasserstoff im Entstehungszustand, welcher zuerst versucht wurde, bewirkt eine allzu tiefgehende Reduction, sofern er auch einen Theil des Schwefels entzieht. Zur Darstellung des Körpers $C_{10}H_{10}S_2$ werden 1 bis 2 Unzen der Verbindung $C_{10}H_{10}S_2Cl$ in Alkohol gelöst während einiger Stunden mit granulirtem Zink gekocht, in einer Vorrichtung wo der verdampfende Alkohol condensirt wird und zurückfliefst. Der gröfsere Theil des Alkohols wird dann abdestillirt, und das Rückständige mit Wasser gewaschen. Ein farbloses flüssiges Product sammelt sich an der Oberfläche des Wassers und läfst sich, nach dem Waschen mittelst Chlorcalcium getrocknet, rectificiren; es siedet constant bei etwa 200°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{10}H_{10}S_2$:

	berechnet	gefunden	
C	58,82	58,32	58,26
H	9,80	10,26	10,24
S	31,38	30,60	
	100,00.		

Das spec. Gewicht des Amylenbisulfids ist = 0,907 bei 13°.

Die Darstellung des Amylenbichlorids $C_{10}H_{10}Cl_2$ ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Amylen absorbirt Chlor mit grofser Begierde; aber wenn beide Körper zusammengebracht werden — selbst wenn kaltes Chlorwasser auf Amylen, das an seiner Oberfläche schwimmt, einwirkt — so werden grofse Mengen Chlorwasserstoff gebildet, was darauf hinweist, dafs eine Substitution von Chlor an die Stelle von Wasserstoff stattfindet. — Die Bildung von Aethylenbichlorid durch Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Aethylen liefs es als möglich erscheinen, dafs sich in einer ähnlichen Weise Amylenbichlorid erhalten lasse. Als fein gepulverter

Fünffach-Chlorphosphor mit vollkommen trockenem Amylen behandelt wurde, entwich keine Chlorwasserstoffsäure, die Temperatur des Gemisches erhöhte sich um einige Grade und das Ganze wurde zu einer fast trockenen Masse; nach zwölfstündigem Stehen wurde diese Masse in einer Schale mit Wasser übergossen; nach weiterem zwölfstündigem Stehen fanden sich zwei Schichten, deren untere Phosphorsäure und auch, wie experimental nachgewiesen wurde, phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure enthielt, während die obere Schichte aus Amylenbichlorid bestand. Aus der Thatsache, dafs das Amylen und der Fünffach-Chlorphosphor zuerst einen festen Körper bildeten, möchte sich schliefsen lassen, dafs der aus dem Fünffach-Chlorphosphor austretende Dreifach-Chlorphosphor zuerst mit dem Amylen eine wenig beständige Verbindung $C_{10}H_{10}PCl_3$ gebildet habe, welche später zersetzt wurde. — Die obere Schichte wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann rectificirt. Es wurde auf diese Art ein bei 141 bis 147° C. siedendes Product erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2$ entsprach :

	berechnet	gefunden
C	42,55	42,22
H	7,09	7,40
Cl	50,36	50,88
	100,00.	

Bei 9° hat das Amylenbichlorid das spec. Gewicht = 1,058.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das Amylenbichlorid bei Behandlung mit Cyankalium Amylenbicyanid giebt. Amylenbicyanid läfst sich aber auch noch in einer anderen und recht sonderbaren Weise darstellen.

Man erinnert sich, dafs das Gas NO_4 sich direct mit Amylen zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ vereinigt (vgl. die dritte Abhandlung). Diese Thatsache wurde benutzt zur Unter-

stützung der Ansicht, dafs sich NO_4 wie eine wahre Halogensubstanz verhält. Zu derselben Schlufsfolgerung führt auch das Verhalten der Verbindung $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ gegen Cyankalium. Löst man $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ in Alkohol in gelinder Wärme auf*) und mischt diese Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium, so entsteht sofort ein Niederschlag, welcher, nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen, mit salpeters. Silber eine in Salpetersäure lösliche Fällung und mit Schwefelsäure behandelt so viel schwefels. Kali giebt als dem salpetrigsauren Kali (Kaliumnitroxid) entspricht. Die von dem ausgeschiedenen salpetrigsauren Kali abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wird im Wasserbad bei etwa 60° eingedampft, bis der gröfsere Theil des Alkohols verjagt ist. Der Rückstand wird dann mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Die Zusammensetzung der in dieser Weise erhaltenen Flüssigkeit ergab sich nahezu entsprechend der Formel $C_{10}H_{10}Cy_2 + 5HO$:

	berechnet	gefunden
C	50,30	51,26
H	8,98	9,16 9,16
N	16,77	16,00
O	23,95	—
	100,00.	

Hiernach ist dieser Körper fünffach-gewässertes Amylenbicyanid. Das darin enthaltene Wasser ist mit Krystallisationswasser zu vergleichen. Es wird beim Erhitzen des Hydrats ausgetrieben, bleibt aber bei noch so langem Stehen des Hydrats über Schwefelsäure in Verbindung. Ich will nur in Kürze noch bemerken : *1)* dafs 5 Aeq. Wasser dazu nöthig

*) Eine alkoholische Lösung von $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ wird beim Kochen zersetzt. Chloroform löst $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ reichlich; dasselbe thut krystallisirbare Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt diese Verbindung augenblicklich.

wären, das Amylenbicyanid bei der Einwirkung von Aetzkali zu pimelinsaurem Kali werden zu lassen, und 2) dafs es mir bei einigen wenigen in dieser Richtung angestellten Versuchen nicht geglückt ist, aus dem Amylenbicyanid pimelinsaures Kali zu erhalten.

Das Amylenbinitroxid scheint auch seinen Gehalt an NO_4 gegen O, HO_2, S und S_2Cy auswechseln zu können. Die meisten der in dieser Art entstehenden Verbindungen werden wohl bald durch diejenigen Chemiker beschrieben werden, welche mit Untersuchungen über die zweiatomigen Alkohole beschäftigt sind.

Eine einerseits zu $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$, andererseits zu den Chlorderivaten von $C_{10}H_{10}S_2Cl$ in naher Beziehung stehende Substanz ist das Product der Einwirkung von $HO . NO_5$ auf $C_{10}H_{10}S_2Cl$.

Bei dem Erwärmen von $HO . NO_5$ mit $C_{10}H_{10}S_2Cl$ tritt eine stürmische und in mancher Beziehung complicirte Einwirkung ein. Eine Phase derselben besteht in der Bildung von SO_3, HCl und C_2HO_4, wonach ein Theil des Körpers $C_{10}H_{10}S_2Cl$ vollständige Zerstörung erleidet. Aufserdem entsteht eine gepaarte Schwefelsäure, die ein lösliches Barytsalz bildet, aber noch nicht genauer untersucht worden ist. — Eine andere, leichter fafsbare Reaction besteht in der Bildung eines Körpers $C_{10}\begin{matrix}H_9S\\NO_4NO_4\end{matrix}$, des Nitroxamylen-Nitroxisulfids. Es tritt dieser Körper, wenn man $C_{10}H_{10}S_2Cl$ mit $HO . NO_5$ in einer Retorte erwärmt, in dem Destillat als eine schwere grüne, in Wasser unlösliche Flüssigkeit auf, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen rein ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_9S(NO_4)_2$ ergab :

	berechnet	gefunden	
C	33,89	34,82	34,26
H	5,08	4,82	5,25
S	9,04	9,39	

Das Nitroxamylen-Nitroxisulfid ist löslich in Aether und in Alkohol, und scheint durch Schwefelammonium sehr leicht reducirt zu werden.

Es mag hier am Platz sein, eine Uebersicht zu geben, welche die Beziehungen der von mir beschriebenen zwei Nitroxiderivate des Amylens zu anderen bekannten Körpern darlegt. Diese Beziehungen ergeben sich sofort aus der folgenden Zusammenstellung, welcher sich leicht noch gröfsere Ausdehnung geben liefse :

Formel	Körper
C_nH_n o. $C_nH_n\{C_nH_n$	Oelbildendes Gas.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H\end{matrix}\right.$	Aethyl.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right.$	Zinkäthyl.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}C_mH_{m+1}\\H\end{matrix}\right.$	Aethyl-Amyl.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$	Aethylwasserstoff.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.$	Aethylchlorid.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	Oel d. ölbildenden Gases.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right.$	Aether.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right.$	Alkohol.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$	Aethylenäther.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.$	Glycol.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right.$	Amylenbinitroxid.
$C_n{H_{n-1} \atop NO_4}\left\{\begin{matrix}S\\NO_4\end{matrix}\right.$	Nitroxamylen-Nitroxisulfid.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}\right.$	„Schwefels. Carbonyl“.
$C_nH_n\left\{\begin{matrix}H\\NO_4\end{matrix}\right.$	Glycocin.

Wozu man noch die in so verschiedenartiger Weise formulirten Glieder der Säurenreihe stellen kann :

$C_nH_{n-2}\left\{\begin{matrix}HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.$ Essigsäurehydrat.

$C_nH_{n-2}\left\{\begin{matrix}HO_2\\O\end{matrix}\right.$ Wasserfreie Essigsäure.

Eine solche Reihe, wie die vorhergehende, kann nur beanspruchen, ein Schema zur Classification abzugeben, nicht aber die Aufgabe zu lösen, welche sonst meistens s. g. rationelle Formeln sich stellen, nämlich die Molecular-Anordnung anzuzeigen.

Bei vielen unter den s. g. homologen Reihen tritt das Methylen chemisch in der Weise auf, wie die gemeinsame Differenz bei arithmetischen Reihen. Hier drängt sich uns die Frage auf, ob es möglich sei, durch successive chemische Zugabe von Methylen von einem niederen Glied einer homologen Reihe zu einem höheren vorzuschreiten. Die Zweifel, welche bezüglich der Existenz, und bei Einigen sogar bezüglich der Möglichkeit der Existenz des Methylens herrschen, lassen diese Frage vorerst nicht experimental weiter verfolgen. Eine kurze Betrachtung zeigt, dafs eine stufenweise Bildung aller höheren Glieder sich auch mittelst Aethylen bewirken liefse, vorausgesetzt, dafs man von zwei aufeinander folgenden, d. h. um die Elemente des Methylens von einander differirenden Gliedern ausgienge. Und eben so liefse sich dieses Resultat mittelst Propylen bewirken, vorausgesetzt, dafs drei aufeinander folgende Glieder als Ausgangspunkte zur Verfügung ständen. Und so *mutatis mutandis* für die übrigen Kohlenwasserstoffe C_nH_n.

Eine Andeutung der Möglichkeit, in dieser Weise höhere Glieder einer Reihe aufzubauen, habe ich bereits in der ersten Abhandlung gegeben, wo ich auf die Einwirkung von Zinkäthyl auf $C_{10}H_{10}S_2Cl$ hindeutete. Die späteren Versuche, welche ich beschrieben habe in Beziehung auf die leichte Ersetzbarkeit des Chlors in $C_{10}H_{10}S_2Cl$ durch andere salzbildende Sub-

stanzen, haben mich in meiner Vermuthung nur bestärkt. Kann nun das Aethyl des Zinkäthyls an die Stelle des Chlors in $C_nH_nS_2Cl$ gebracht werden, und in welcher Beziehung wird dann z. B. die aus $C_{10}H_{10}S_2Cl$ entstehende Verbindung $C_{10}H_{10}S_2C_4H_5$ zum Oenanthylbisulfid $C_{14}H_{15}S_2$ stehen?

Läfst man einen Ueberschufs einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl (wie man sie aus dem Digestor nimmt) zu Amylenbisulfochlorid treten, so wird beträchtlich viel Wärme entwickelt. Es ist am besten, diese Wärmeentwickelung sich von selbst, durch das Verdampfen von Aether, mäfsigen zu lassen, und nicht künstlich abzukühlen. Zwei Schichten werden gebildet. Diese werden jede für sich mit Wasser behandelt, das oben aufschwimmende Oel wird abgenommen und der feste Körper (Zinkoxyd) mit Alkohol ausgezogen. Das Oel und die alkoholische Lösung werden zusammengegossen; aus dieser Flüssigkeit wird der Alkohol bei gelinder Wärme verdampft, das Rückständige mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Das Product siedet fast constant bei 240 bis 250° C. Es ergab bei der Analyse Zahlen, welche den nach der Formel $C_{14}H_{15}S_2$ sich berechnenden nahe kommen :

	berechnet	gefunden	
C	64,12	65,31	65,42
H	11,46	11,22	11,26
S	24,42	23,72	
	100,00.		

Das Product hat also in der That die procentische Zusammensetzung des Oenanthylbisulfids.

Wenn ich auch glaube, in dem so eben besprochenen Verfahren den Schlüssel zur Lösung des Problems gefunden zu haben, wie man von niederen Gliedern einer homologen Reihe durch Synthese zu höheren aufsteigen kann, so wird es vorerst doch besser sein, den im Vorstehenden beschriebenen Körper als Amylenbisulphäthid ($C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}S_2\\C_4H_5\end{matrix}\right.$) zu bezeichnen.

Eine Untersuchung der Umsetzungsproducte dieses und ähnlicher Körper behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Die Körper, welche ich in dieser und den vorhergehenden Abhandlungen beschrieben habe, stelle ich noch in folgender Uebersicht zusammen :

Vom Aethylen sich ableitend :

	Formel	Name
	$C_4H_4S_2Cl$	Aethylenbisulfochlorid.
	$C_4H_4S_2Cl_2$	Aethylenbichlorosulfid.
(α)	$C_4H_2SCl_3$	Bichloräthylenchlorosulfid.
(β)	$C_4H_2SCl_3$	Terchloräthylsulfid.
	$C_4H_4S_2HO_3$	Aethylenbisulfoxydhydrat.

Vom Amylen sich ableitend :

Formel	Name
$C_{10}H_{10}S_2Cl$	Amylenbisulfochlorid.
$C_{10}H_{10}S_2Cl_2$	Amylenbichlorosulfid.
$C_{10}H_7SCl_4$	Terchloramylenchlorosulfid.
$C_{10}H_{10}S_2O$	Amylenbisulfoxyd.
$C_{10}H_{10}S_2HO_3$	Amylenbisulfoxydhydrat.
$C_{10}H_9S_2$	Fusylbisulfid.
$C_{10}H_{10}S_2$	Amylenbisulfid.
$C_{10}H_{10}Cl_2$	Amylenbichlorid.
$C_{10}H_{10}Cy_2 + 5\,HO$	Fünffach-gewässertes Amylenbicyanid.
$C_{10}H_{10}S_2Cy$	Amylenbithiocyanid.
$C_{10}H_{10}S_4Cy$	Amylenbithiosulfocyanid.
$C_{10}H_{10}(NO_4)_2$	Amylenbinitroxid.
$C_{10}H_9S(NO_4)_2$	Nitroxamylen-Nitroxisulfid.
$C_{10}H_{10}S_2C_4H_5$	Oenanthylbisulfid.

Es sind hier natürlich nur die Aequivalentformeln gegeben. Die Formeln aller dieser Verbindungen lassen sich auf den Typus $C_nH_n{X \atop X}$ beziehen.

Notiz über das überchlorsaure Rubidiumoxyd;

von *H. Louguinine.*

Als Material zur Darstellung des Salzes dienten Lepidolithrückstände, aus welchen das Lithion so vollständig als möglich abgeschieden war. Die wässerige Lösung derselben wurde durch Platinchlorid gefällt und das Chlorplatinrubidium vom Chlorplatinkalium durch wiederholtes Auskochen nach dem in Poggend. Ann. Bd. CXIII, S. 337 beschriebenen Verfahren befreit. Das durch Reduction des Platinniederschlags in einem Strome Wasserstoff erhaltene Chlorrubidium wurde in schwefelsaures Salz verwandelt, mit Aetzbaryt gefällt und dann durch kohlensaures Ammoniak in kohlensaures Rubidiumoxyd verwandelt. Die Lösung dieses letzteren setzte bei der Neutralisation mit reiner Ueberchlorsäure ein in Wasser schwerlösliches krystallinisches Pulver ab, welches noch durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wurde.

Das Salz bildet ein sandiges Pulver, das unter dem Mikroscop aus kleinen harten glänzenden, undeutlich ausgebildeten Krystallen besteht*). Die Krystalle sind wasserfrei und luftbeständig. Bei 21°,3 C. erfordert 1 Theil des Salzes 92,1 Theile Wasser zur Lösung, während 1 Theil überchlorsaures Kali bei derselben Temperatur davon nur 57,9 Theile gebraucht. Es schmeckt schwach widerlich salzig, schmilzt beim Erhitzen leicht und zersetzt sich schon in der schwächsten Glühhitze vollständig in Sauerstoff und Chlorrubidium. 1,1994 Grm.

*) Die Krystalle, welche sich bei freiwilliger Verdunstung über Schwefelsäure aus wässerigen Lösungen absetzen, gehören einem rhombischen Systeme an, und zeigen dieselben Flächencombinationen, wie das überchlorsaure Kali, mit dem sie isomorph zu sein scheinen. Die Unebenheit der Flächen machte eine genauere Winkelmessung unmöglich. *Bunsen.*

des bei 150° C. getrockneten Salzes verloren beim Glühen in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, bis zur vollständigen Abscheidung des Sauerstoffs erhitzt, 0,4147 Grm. an Gewicht. Die Lösung des Rückstandes gab, mit Silberlösung gefällt, 0,925 Chlorsilber. Die in den angewandten 1,1994 Grm. enthaltene Ueberchlorsäure beträgt daher aus dem Sauerstoffverlust berechnet 0,5917 Grm., aus dem Chlorsilber berechnet 0,5899 Grm., oder im Mittel 0,5908 Grm., woraus sich ergiebt :

		Gefunden	Berechnet
RbO	93,36	50,74	50,53
ClO_7	91,46	49,26	49,45
	184,82	100,00	100,00

Zur Geschichte der ammoniakalischen Kobaltbasen;

vorläufige Mittheilung von *Hugo Schiff*.

Ueber das Verhalten der Kobaltsalze zu Ammoniak scheint zu Ende des vorigen Jahrhunderts noch gar nichts bekannt gewesen zu sein; wenigstens finden wir in dem umfassendsten Werke der damaligen Zeit, in Fourcroy's Système u. s. w. nichts darüber angeführt. — Im Jahre 1803 finden wir im zehnten und letzten Bande des „Allgem. Journals der Chemie" von Dr. A. N. Scheerer, Seite 426 die erste Notiz über rosenrothe Krystalle, welche Thénard bei der Behandlung von Kobaltnitrat mit Ammoniak erhielt. — Weitere Mittheilungen erfolgen erst 1830, in welchem Jahre H. Rose (Pogg. Ann. XX, 152) die Verbindungen von Kobaltchlorür und -Sulfat mit Ammoniak zuerst darstellte. — Dafs die in wässerigem Ammoniak gelösten Kobaltsalze Sauerstoff absorbiren,

scheint zuerst von L. Gmelin beobachtet worden zu sein. Er fand bei dem Kobaltnitrat, dafs für je 1 Aeq. Kobaltoxydul $1/_2$ Aeq. Sauerstoff absorbirt werde, und er ward hierdurch der Entdecker der dem Kobaltoxyd entsprechenden Ammoniakbasen; sein Salz scheint die später von Fremy als Nitrat von Oxykobaltiak bezeichnete Verbindung gewesen zu sein, aber Gmelin kannte auch bereits ein in jene Reihe gehöriges Oxalat; es mufs indessen hier bemerkt werden, dafs Laugier bereits 1821 (Ann. chim. phys. IX, 267) auf das Verhalten der Oxalate von Kobalt und Nickel gegen Ammoniak die bekannte Trennungsmethode beider Metalle gründete. Winkelblech, wahrscheinlich durch die Erze von Riechelsdorf und Bieber zu Untersuchungen über Kobalt veranlafst, lieferte 1835 einige Notizen in Bezug auf das Verhalten gegen Ammoniak; im XIII. Bande dieser Annalen S. 273 erwähnt er einzelner ammoniakalischer Kobaltsalze und namentlich des Umstands, dafs das Kobaltoxydul sich nur bei Gegenwart von Luft und von Ammoniaksalz in Ammoniak mit brauner Farbe auflöse. — Den vorhergehenden vereinzelten Angaben folgt nun von 1838 an eine Untersuchungsreihe von Rammelsberg im XLIV., XLVIII., LV. u. LVIII. Bande von Pogg. Annalen, worin mehrere neue, dem Oxydul und dem Oxyd entsprechende ammoniakalische Verbindungen beschrieben werden.

Den Anfang zu einer genaueren Erforschung der Kobaltbasen bieten aber erst die gleichzeitigen Arbeiten von Genth (im Ausz. in diesen Annalen LXXX, 275), Claudet (im Ausz. daselbst 278) und Fremy (Compt. rend. XXXII, 509 und 808; im Ausz. diese Ann. LXXX, 277), welche vor etwa 10 Jahren veröffentlicht wurden. Claudet giebt zuerst eine Analyse des Salzes $Co_2Cl_3N_5H_{15}$, während Fremy (Ann. chim. phys. [3] XXXV, 257; diese Ann. LXXXIII, 227, 289) bekanntlich eine ganze Reihe von Verbindungen entdeckt und für

dieselben eine auf die Farbe gegründete Nomenklatur aufstellt. Seine Analysen wurden zum Theil von Gregory (diese Ann. LXXXVII, 125) und von Rogojsky (Compt. rend. XXXIV, 186) bestätigt, und der letztere giebt mit Zugrundelegung der Gerhardt'schen Aequivalente zuerst eine Ansicht über die Constitution dieser Körper. Einer weiteren, im Jahre 1856 erschienenen theoretischen Betrachtung von Weltzien (diese Ann. XCVII, 19) folgen zuletzt noch zwei Reihen von Experimentaluntersuchungen von Gibbs und Genth (Researches etc., Washington 1856) *) und von Künzel (1857, Journ. f. pract. Chem. LXXII, 209). Durch diese Untersuchungen wurden theils die Resultate von Fremy aufs Neue bestätigt, theils weitere interessante Glieder dieser Gruppe zu Tage gefördert.

Die von verschiedenen Forschern gemachten Mittheilungen darüber, wie man sich diese Basen constituirt zu denken habe, lieferten bis jetzt noch keine befriedigende Resultate. Mit überraschender Einfachheit ergeben sich aber die Beziehungen dieser Basen zu einander, wenn wir dieselben zum Theil auf einen polyatomen Ammoniaktypus beziehen, die Vertretbarkeit von Wasserstoff in demselben durch Ammonium (Am) zugeben und endlich den verschiedenen Functionen desselben Metalls eventuell auch verschiedenen chemischen Substitutionswerth zugestehen.

Das Kobalt besitzt in der Oxydulfunction Co = 29,5 den Substitutionswerth = 1 H, dagegen in der Oxydfunction Ꞓo = 59 ist es äquivalent 3 H. In der ersten Function bildet es die Ammoniummolecule :

---

*) Ein Auszug findet sich im CIV. Bande dieser Annalen; durch die Güte des Prof. Wöhler stand mir s. Z. die Originalabhandlung zur Verfügung.

Kobaltosonium $NCoH_3$
Ami- „ „ $NCoAmH_2$
Diami- „ „ $NCoAm_2H$.

Die Salze des letzteren absorbiren in ammoniakalischer Lösung an der Luft Sauerstoff und bilden intermediäre zweiatomige Salze von

Oxykobaltonium $N_2\left\{\begin{matrix}(CoO)' \\ Am_3 \\ H_4\end{matrix}\right\}O,\ X_2,$

(X = Säurebestandtheil)

welche sich ebenfalls höher oxydiren und unter Aufnahme von Ammoniak eine fortlaufende Reihe dreiatomiger Basen bilden. Es leiten sich dieselben von dem

Kobalticonium $N_3\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{Co} \\ H_9\end{matrix}\right.$

ab und die zuerst entstehende Base ist ebenso wie die intermediäre, aus welcher sie hervorgeht, noch zweibasisch; die allgemeine Formel der *Amikobalticonium-Salze* ist :

$$\left.\begin{matrix}N_3(\overset{'''}{Co}AmH_8) \\ X_2H\end{matrix}\right\}O_3.$$

Es sind diefs Fremy's Fuskobaltiaksalze.

Die zunächst entstehende Base :

Diamikobalticonium $N_3(\overset{'''}{Co}Am_2H_7)$

schliefst sich auch insofern an die vorhergehende an, als wir neben den dreibasischen noch zweibasische Salze haben :

Zweibasische Salze	Dreibasische Salze
$\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7) \\ X_2H\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7) \\ X_3\end{matrix}\right\}O_3$
Purpureokobaltiaksalze	Roseokobaltiaksalze.

Durch den Eintritt eines weiteren Ammoniakäquivalents erhält man die neue Basis :

Triamikobalticonium Luteokobaltiak $\left.\begin{matrix}N_3(\overset{'''}{Co}Am_3H_6) \\ X_3\end{matrix}\right\}O_3,$

welche nur noch dreibasische Salze liefert.

Salpetrige Säure erzeugt aus einigen dieser Verbindungen eine Stickoxyd enthaltende Base, deren Salze zu den zweibasischen Purpureosalzen in nächster Beziehung stehen:

$$\left.\begin{matrix} N_3(ƟoAm_2H_7) \\ X_2H \end{matrix}\right\rbrace Θ_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} N_3(ƟoAm_2H_6(NΘ)) \\ X_2H \end{matrix}\right\rbrace Θ_3.$$

Purpureokobaltsalze Xanthokobaltsalze.

Letztere Basis bezeichne ich als *Azodiamikobalticonium.*

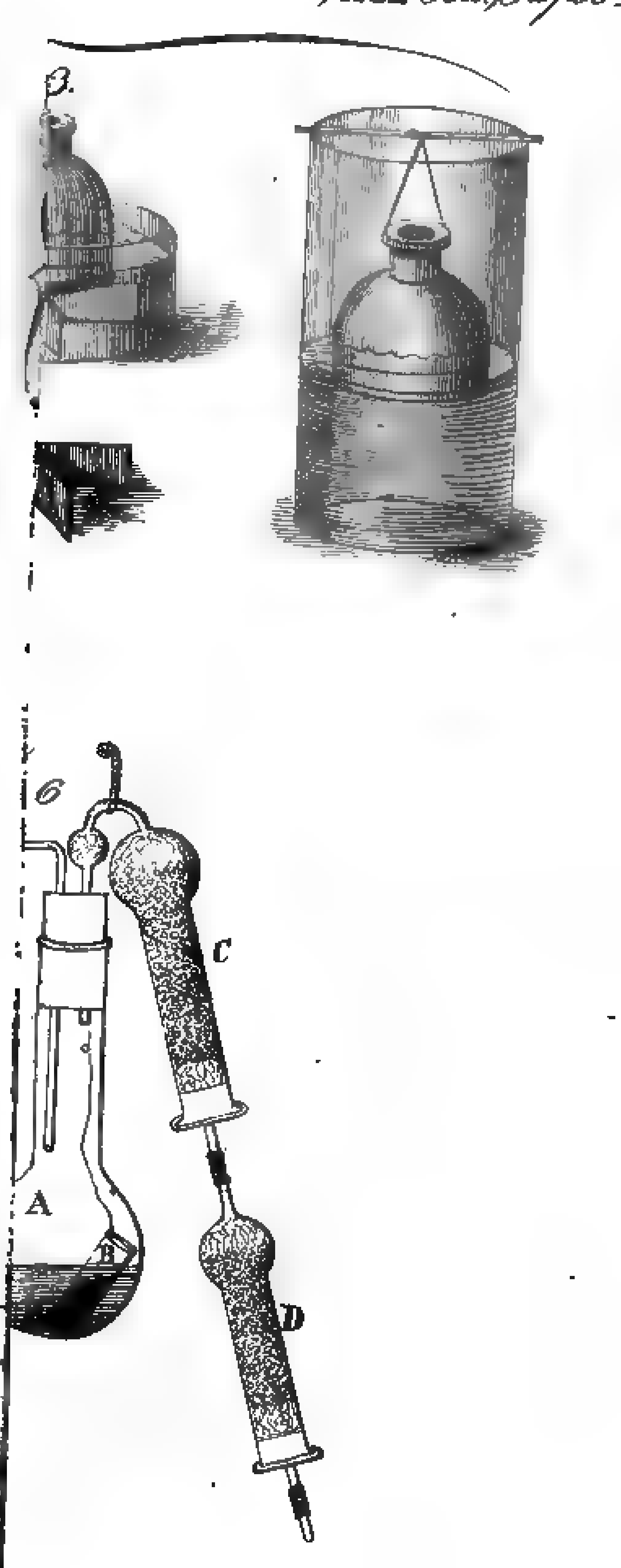
In einer späteren ausführlichen Abhandlung werde ich die Experimentaluntersuchungen über die ammoniakalischen Verbindungen des Kobalts und anderer Metalle nebst analytischen Belegen darlegen, das Weitere über die hier befolgte Nomenklatur mittheilen, in einer kritischen Darstellung der Lehre von den ammoniakalischer Metallverbindungen überhaupt die obige Formulirung derselben und die damit verbundenen theoretischen Forderungen vertheidigen, und endlich zeigen, wie auch die Ammoniummolecule anderer Metalle, z. B. Chrom, Aluminium, Kupfer, Quecksilber, Platinmetalle u. s. w. sich mittelst meiner Betrachtungsweise auf sehr einfache Formeln zurückführen lassen.

Verschiedene Umstände machen mir es unmöglich, die Redaction dieser ausführlicheren Abhandlung im gegenwärtigen Augenblick vorzunehmen; ich wurde hierdurch zu vorliegender einstweiliger Mittheilung veranlafst und ich habe derselben die historischen Notizen, welche ich im Gange der Arbeit sammeln konnte, vorangestellt.

Bern, Anfangs November 1861.

Ausgegeben den 19. December 1861.

...der Pharmacie, CXXI Bd., Tafel I.



ge
zw

Le

die
bin
Be
kla
von
obi
tisc
auc
Alu
mitt
zuri

Red
tige
lieg
ders
Arb

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXI. Bandes zweites Heft.

Ueber eine neue Umwandlung der Nitrile;

von *O. Mendius* *).

Die Wichtigkeit der Alkohole im Gebäude der organischen Chemie läfst jeden Versuch gerechtfertigt erscheinen zur Auffindung von Wegen, um von anderen Verbindungen in möglichst kurzer Weise zu ihnen zu gelangen, besonders von solchen, die die Natur im Allgemeinen directer darbietet. So sind Methoden wünschenswerth, nach welchen ein Uebergang von der Säure zum entsprechenden Alkohol möglich ist. Von gleichem, wenn nicht noch höherem Interesse ist

*) Obgleich ich gewünscht hätte, diese Untersuchung in mancher Beziehung weiter auszuführen, so übergebe ich sie doch in dem gegenwärtigen beschränkteren Umfang, weil ich bereits lange vergebens auf die Mufse gewartet habe, sie vervollständigen zu können, und fürchte, vielleicht schon jetzt bedauern zu müssen, dafs ich nicht die bereits erlangten Resultate schon lange wenigstens in kurzem Abrifs veröffentlicht habe. Ohne an Prioritätsstreitigkeiten über dieses oder jenes Ergebnifs dieser Untersuchung zu denken, halte ich es doch für passend, anzuführen, dafs meine ersten Versuche der Umwandlung des Cyanäthyls in Propylamin und der Blausäure in Methylamin bereits im Sommer 1859 mit Erfolg beendet waren, und dafs ich dieselben zu dieser Zeit unter Anderen Hrn. Prof. Wöhler und Hrn. Prof. Limpricht und später noch vielen Anderen mitgetheilt habe.

es, mit dem Experimente eine Erscheinung zu verfolgen, die so grofse Bedeutung erlangt hat und gleichfalls besonders beim Studium der Alkohole hervorgetreten ist, nämlich das Verhältnifs der Homologie. Es gilt eine Reaction zu finden, oder eine Folge von solchen, durch welche einem Gliede einer homologen Reihe die Differenzgruppe $ЄH_2$ zuwächst und die, sich an jedem neuen Gliede wiederholend, die Möglichkeit gewährt, die ganze homologe Reihe successive aufzubauen. Eine Annäherung an beide Ziele eröffnet die in dieser Untersuchung beschriebene Reaction. Folgende Ueberlegung führte zum Versuch.

Die sogenannten Nitrile stehen gewissermafsen in der Mitte zwischen der Reihe der Alkohole und der parallellaufenden Reihe der Säuren; sie werden mit gleicher Leichtigkeit erhalten durch Wasserentziehung aus dem Ammoniaksalz der Säuren, wie durch Vertretung des Jods oder Broms durch Cyan in ihren Verbindungen mit den um ein Glied in der Reihe niedriger stehenden Alkoholradicalen. Gelang es daher, vom Nitril zu einer Verbindung des Alkoholradicals mit dem gleichen Kohlenstoffgehalt überzugehen, aus welcher, wenn auch auf Umwegen, der entsprechende Alkohol regenerirt werden kann, so lag sowohl der Weg von der Säure zum Alkohol, als auch von einem Alkohol zum nächst höheren offen. Es wurde dazu die Möglichkeit angenommen, dafs die Cyangruppe, die sich unter den nach verschiedenen Richtungen wirkenden Verwandtschaften des H des Wassers zum N des Cyans um Ammoniak, und des Θ des Wassers zum Є des Cyans um Kohlensäure u. s. w. zu bilden, leicht spaltet, wohl auch unter geänderten Bedingungen sich in der Weise umwandele, dafs zwar der N wiederum sich in Ammoniak verwandele, der Є aber keinen Θ vorfindend gleichfalls H binde; mit anderen Worten, es wurde angenommen, dafs sich die Nitrile durch reinen Hinzutritt von

H in die Aminbase von gleichem Kohlenstoffgehalt verwandele. Eine Bestärkung in dieser Vermuthung wurde in der Thatsache gefunden, dafs Leucin, Alanin, die sich nach Cahours *) als Aminsäuren einbasischer Säuren betrachten lassen, und in denen man, wie ich früher angeführt **), die Aminbasen als engere Gruppen annehmen kann, unter Einwirkung oxydirender Agentien die mit diesen Aminbasen gleichen Ɵ besitzenden Nitrile liefern. Umgekehrt war es denkbar, dafs letztere bei Gegenwart stark reducirender, d. h. H liefernder Mittel wiederum in Aminbasen übergeführt werden würden. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Die Umwandlung der organischen Nitrile, welche also Gegenstand gegenwärtiger Untersuchung ist, besteht in einer directen Aufnahme von H ohne gleichzeitigen Austritt oder Austausch irgend eines anderen Elementes. Allgemein ausgedrückt findet folgende Reaction statt :

$$\Theta_nH_{2n-1}N + 4H = \Theta_nH_{2n+3}N \text{ oder } (\Theta_nH_{2n+1})H_2N.$$

Diese Verwandlung erleiden die Nitrile, wenn sie der Einwirkung von H im Status nascendi ausgesetzt werden. Als wasserstofferzeugende Materialien dienten entweder Schwefelsäure oder Salzsäure und Zink. Beide Säuren sind im Allgemeinen von gleicher Einwirkung; steigt indefs die Schwerlöslichkeit der Nitrile in Wasser so, dafs man zu Alkohol seine Zuflucht nehmen mufs, so ist man auf die Salzsäure beschränkt. Die Anwendung dieser letzteren mit Alkohol empfiehlt sich indefs auch bei den in Wasser löslichen Nitrilen durch Erzielung einer gröfseren Ausbeute, was daher rühren mag, dafs selbst bei gröfserer Concentration der auf das Zink wirkenden Säuremischung die Wasserstoffentwickelung bedeutend gemäfsigt und dadurch ein geringerer

*) Diese Annalen CIII, 87; Compt. rend. XLIV, 567.

**) Diese Annalen CIII, 39.

Theil des Nitrils durch den Gasstrom mit fortgerissen wird. Als einfacher Apparat wurde durchgängig einer dreihalsige Woulfe'sche Flasche benutzt, die zu $^{3}/_{4}$ mit granulirtem Zink angefüllt war. Es waren daran angebracht ein Trichterrohr zum Einfüllen, eine im spitzen Winkel gebogene heberförmig wirkende Glasröhre und ein Gasableitungsrohr, deren Zweck und Handhabung selbstverständlich ist. Von den nach der Einwirkung vom Zink abgelassenen Flüssigkeiten habe ich stets $^{1}/_{3}$ bis $^{1}/_{2}$ abdestillirt und das Destillat, welches noch einen grofsen Theil unzersetzten Nitrils enthält, von Neuem mit Säure gemischt auf das Zink gegeben. Man erhält schliefslich eine Lösung, welche neben einem grofsen Ueberschufs von Chlorzink oder Zinksulfat die Salz- oder Schwefelsäureverbindung der gebildeten Aminbasen enthält. Die directe Abscheidung der Base durch Destillation mit Aetzkalk oder Natron, was das Einfachste wäre, geht nicht wohl an, wenn man nicht über geräumige metallene Destillirgefäfse disponirt, in denen man über freiem Feuer erhitzen kann, da es im Wasserbad aus Glasgefäfsen nicht möglich ist, die Basen überzutreiben. Es mufs defshalb erst das Zink aus der Lösung weggeschafft werden. Aus der Mischung der schwefelsauren Salze trennt man am besten den gröfsten Theil des Zinkvitriols durch Krystallisation; die Krystallkuchen wascht man mit Alkohol nach. Beim Zumischen dieser alkoholischen Waschwasser zu der ersten Mutterlauge scheidet sich der gröfste Theil des Zinkvitriols vollends aus, so dafs man nur noch einen sehr kleinen Rest Zink nach Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von essigsaurem Natron durch Schwefelwasserstoff auszufällen braucht. Das Filtrat vom Schwefelzink wird durch NaOHO zersetzt und die übergehende Base in Salzsäure aufgefangen. War das Zink als Chlorid in der Lösung, so wurde dasselbe nahezu durch Natroncarbonat ausgefällt, der Rest ebenfalls durch Schwefel-

wasserstoff nach Zusatz von essigsaurem Natron. Da der Niederschlag von Zinkcarbonat viel Aminbase mit niederreifst, wahrscheinlich als basische Doppelverbindung, ist es, wenn man die Ausbeute erhöhen will, zweckmäfsig, denselben in Schwefelsäure zu lösen und dann weiter, wie im ersten Fall zu verfahren. Die bei der in beiden Fällen schliefslich stattfindenden Destillation vorgelegte Salzsäure, von der die alkalischen flüchtigen Producte absorbirt worden, wird im Wasserbade vollständig zur Trockne gebracht. Der Rückstand, ein Gemenge von etwas Salmiak und der salzsauren Aminbase, wird mit absolutem oder ein wenig Aether enthaltendem Alkohol behandelt, und Eindampfen der Lösung und Ausziehen mit Alkohol so oft wiederholt, als noch Salmiak zurückbleibt. Diefs das allgemeine Verfahren.

I. *Umwandlung des Cyanäthyls in Propylamin.*

Zum Ausgangspunkt des Studiums der Reaction, welche die Nitrile unter Einwirkung des Wasserstoffs im Statu nascendi erleiden, und zu den beweisenden Versuchen über die Constitution und Eigenschaften des Productes diente das Cyanäthyl.

Das Cyanäthyl, welches benutzt wurde, war auf gewöhnliche Weise durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium dargestellt und durch Schütteln mit etwas Salpetersäure gereinigt. Nach vollständigem Waschen, Trocknen und Rectificiren stellte es eine wasserhelle, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von constantem Siedepunkt bei 96^0 dar.

Folgendes sind beispielsweise die Mengenverhältnisse der angewandten Substanzen, die bei den wiederholten Darstellungen angewandt wurden :

25 Grm. Cyanäthyl, 900 Grm. Wasser und 100 Grm. Schwefelsäure. Von der erhaltenen Zinklösung wurde circa

½ abdestillirt und das Destillat abermals mit 150 Grm. Wasser und 60 Grm. Schwefelsäure vermischt.

36 Grm. Cyanäthyl, 500 Grm. Alkohol, 200 Grm. Wasser und 500 Grm. Salzsäure von 20 pC. Das alkoholische Destillat von der ersten Zinklösung wurde wieder mit 400 Grm. Salzsäure vermischt und auf das Zink gegossen.

Bei dieser zweiten Darstellung wurden von 36 Grm. AeCy etwa 9 Grm. reines Propylamin erhalten. Die Ausbeute bleibt stets bedeutend hinter der theoretischen Berechnung zurück, was leicht durch die Flüchtigkeit der Nitrile im Wasserstoffstrome erklärlich ist. Keinesfalls ist die gewöhnliche Zersetzung derselben in Ammoniak und Säure Hauptursache des Verlustes, da stets verhältnifsmäfsig nur geringe Mengen von Salmiak schliefslich erhalten werden.

1. *Salzsaures Propylamin.* — Nach der Behandlung der Zinklösungen nach einer der oben beschriebenen Weisen bleibt als Endproduct eine schwach gelblich gefärbte blätterig-krystallinische Salzmasse zurück, welche reines salzsaures Propylamin ist. Dasselbe ist äufserst zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether; wenig über 100° schmilzt es zu einem klaren Oel, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt; vorsichtig stärker erhitzt sublimirt es unzersetzt. Aus einer heifs bereiteten ganz concentrirten Lösung in starkem Alkohol erhält man es in schönen grofsen dünnen quadratischen wasserhellen Tafeln.

2. *Salzsaures Propylamin-Platinchlorid* ($Є_3H_{10}NCl, PtCl_2$). — Fügt man zu einer nur mäfsig concentrirten Lösung des vorigen Productes Platinchlorid, so entsteht augenblicklich ein dicker Niederschlag von dunkelgoldgelben glänzenden Blättchen. Dieser Niederschlag ist in heifsem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, und läfst man eine bis zum Krystallisationspunkt eingedampfte wässerige Lösung langsam erkalten, so erhält man das Doppelsalz in schönen glänzenden

Krystallgruppen, die aus oft viertelzolllangen, nach einer Richtung verlängerten Tafeln des klinorhombischen Systems bestehen. In Aether ist das Doppelsalz völlig unlöslich. Die Analyse dieser Krystalle lieferte folgende Resultate :

1) 0,3695 Grm. Substanz liefsen 0,1375 Platinrückstand = 37,21 pC. Pt.

2) 0,282 Grm. Substanz mit CaO geglüht lieferten 0,462 AgCl = 0,1143 Cl = 40,52 pC. Cl.

3) 0,3127 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt lieferten 0,01616 N = 5,17 pC.

4) 0,387 Grm. Substanz liefsen 0,1442 Platinrückstand = 37,26 pC.

5) 0,583 Grm. Substanz mit $PbOCrO_3$ und metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,2882 $ЄΘ_2$ und 0,2052 $H_2Θ$, entsprechend 0,0786 Є = 13,48 pC. und 0,0228 H = 3,91 pC.

Eine Zusammenstellung der gefundenen Zahlen mit den für die Formel des Platindoppelsalzes des Propylamins $Є_3H_{10}NCl, PtCl_2$ berechneten zeigt die Uebereinstimmung der Zusammensetzung desselben mit der des analysirten Productes.

	Berechnung		Versuch
$Є_3$	36	13,58	13,48
H_{10}	10	3,73	3,91
Cl_3	106,5	40,17	40,52
N	14	5,29	5,17
Pt	98,7	37,23	37,21 u. 37,26
	265,2	100,00.	

Nachdem durch diese Analysen für die aus dem Cyanäthyl erhaltene Base die gleiche Elementarzusammensetzung mit dem Propylamin festgestellt, war weiter zu untersuchen, ob sich wirklich eine Aminbase mit dem Radical $Є_3H_7$, oder nicht vielleicht eine Imidbase, nämlich Aethylmethylamin $(Є_2H_5)(ЄH_3)HN$ bilde. Zu diesem Zwecke wurde die reine Base dargestellt und dem Substitutionsprocefs mit Jodäthyl unterworfen.

3. *Propylamin.* — Aus einer concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung wird durch Erhitzen mit überschüssi-

gem festem Aetzkali und Entwässerung des ersten Destillats über festem Aetzkali leicht ein ganz wasserhelles, stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Liquidum erhalten von starkem ammoniakalischem eigenthümlichem Geruch, der an die Propyl- oder Propionylreihe erinnert, aber deutlich von dem des Trimethylamins verschieden ist. Diese Flüssigkeit ist reines Propylamin, wie aus dem weiter unten beschriebenen Versuch hervorgeht. Dasselbe mischt sich und löst sich leicht in grofser Menge mit Wasser unter Wärmeentwickelung, und brennt mit leuchtender Flamme. Der Siedepunkt wurde bei 49°,7 gefunden nach folgenden Elementen der Beobachtung und unter Zugrundelegung der Formel $T + x = \frac{T - nt\delta}{1 - n\delta}$.

a. Abgelesene Temperatur T = + 49°,5.

b. Punkt bis zu dem das Thermometer eintaucht = + 20°.

c. Temperatur der Luft um den überstehenden Quecksilberfaden t = 13.

d. Also n = 29,5.

Beim Verdunsten auf der Hand erzeugt das Propylamin bedeutende Abkühlung, die wässerige Lösung zeigt folgende Reactionen :

Gefällt werden die Lösungen des Eisenoxyds, Kupferoxyds, Bleioxyds, der Thonerde, des Nickel-, Kobalt- und Quecksilberoxyds, ohne dafs der Niederschlag im Ueberschufs sich löst. Der in Silberlösungen erzeugte Niederschlag dagegen löst sich darin.

Mit Schwefelsäure bildet das Propylamin ein krystallinisches Salz, das ebenfalls sehr zerfliefslich ist.

4. *Propyltriäthylammoniumjodür*, $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$. — Die Aethylirung der bereits als Propylamin angesprochenen Base mit Jodäthyl geht leicht unter bekannten Erscheinungen von statten. Das Erhitzen im Wasserbad in zugeschmolzener Röhre wurde jedes Mal nur einige Stunden unterhalten, darauf aus dem von überschüssigem Jodäthyl getrennten Product

durch Aetzkali die neugebildete Base abgeschieden und diese wieder mit Jodäthyl eingeschlossen. Dieser Einschlufs und die Zersetzung des Productes durch Kali mufste noch zwei Mal vorgenommen werden, bis man ein Jodammonium gewonnen, das nicht mehr durch Aetzkali zersetzt, sondern dadurch aus der wässerigen Lösung nur in der Kälte anfangs als krystallinischer Niederschlag und in der Wärme als aufschwimmendes Oel abgeschieden wurde, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Schon die dreimalige Wiederholung des Einschlusses mit Jodäthyl wies darauf hin, dafs die ursprüngliche Basis noch zwei vertretbare Wasserstoffatome enthalte, d. h. eine s. g. Aminbase und zwar Propylamin sei. Die verschiedenen nach jeder Operation abgeschiedenen Substitutionsproducte sind nicht weiter untersucht worden, da sicher gleich von Anfang Gemische von Propyläthylamin und Propyldiäthylamin sich gebildet hatten, deren Trennung nur beim Operiren mit grofsen Mengen ausführbar ist. Aus dem Umstande aber, dafs selbst bei der letzten Zersetzung durch Kali das flüchtige Product mit Leichtigkeit eine im Wasserbad auf 100° erhitzte, zur Entwässerung eingeschaltete Röhre mit festem Aetzkali durchstrich, läfst sich wohl schliefsen, dafs der Siedepunkt sowohl des Propyläthyl- als des Propyldiäthylamins unter 100° liegen. Geruch und andere Eigenschaften sind wenig von denen des Propylamins verschieden.

Als Endproduct der Substitution wurde also eine krystallinische, auf der concentrirten Kalilösung schwimmende Masse erhalten. Dieselbe wurde möglichst von der alkalischen Lösung befreit, einige Zeit der Luft ausgesetzt, darauf in wenig Wasser gelöst und im Wasserbad zur Trockne gebracht. Beim Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol blieb das Kali als Carbonat zurück. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösung und schliefslichen freiwilligen Verdunstung an der Luft bleibt eine weifse, schwach

fettglänzende, blätterige Salzmasse zurück. Aus einer heifsen concentrirten Lösung in Alkohol krystallisirt diese Substanz, das Propyltriäthylammoniumjodür, wie die folgenden Analysen zeigen, in langen Nadeln, die aber nicht einfache Krystalle, sondern Aggregationen zu sein scheinen.

1) 0,362 Grm. Substanz lieferten 0,312 AgJ = 0,1686 J = 46,58 pC.

2) 0,493 Grm. Substanz lieferten 0,4218 AgJ = 0,2298 J = 46,61 pC.

3) 0,691 Grm. Substanz mit $PbOCrO_3$ und vorgelegtem Cu verbrannt gaben 0,5054 H_2O = 0,05615 H = 8,13 pC. und 1,0168 CO_2 = 0,2773 C = 40,18 pC.

4) 0,304 Grm. Substanz gaben 0,2295 H_2O = 0,0255 H = 8,38 pC. und 0,4443 CO_2 = 0,12117 C = 39,86 pC.

Diese Werthe führen zu der Formel $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$, wie folgt :

	Berechnung		Versuch			
			1.	2.	3.	4.
C_9	108	39,85	—	—	40,18	39,86
H_{22}	22	8,12	—	—	8,13	8,38
N	14	5,17	—	—	—	—
J	127	46,86	46,58	46,61	—	—
	271	100,00.				

Daa Propyltriäthylammoniumjodür ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether, nicht zerfliefslich, und zeigt überhaupt alle Eigenschaften dieser Classe von Verbindungen, besonders die Nichtzersetzbarkeit durch Kalilösung. Durch Behandlung mit Silberoxyd erhält man eine stark ätzende Lösung des Oxydhydrats, aus der es jedoch nicht gelang, dieses in fester Gestalt zu gewinnen.

5. *Propyltriäthylammoniumchlorür - Platinchlorid* erhält man aus einer concentrirten wässerigen Lösung leicht in schönen dunkelorangerothen harten Octaëdern. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

1) 0,336 Grm. Substanz liefsen 0,0955 Platin = 28,42 pC.
2) 0,3065 „ „ „ 0,0865 „ = 28,22 pC.

Für die Formel $C_8H_7(C_2H_5)_3NCl, PtCl_2$:

	Theorie	Versuch	
Pt	28,28	28,42	28,22.

Nach dem Ergebnifs des Substitutionsverfahrens kann kein Zweifel mehr bestehen, dafs das aus Cyanäthyl durch Hydrürung entstandene Product nicht eine s. g. Imidbasis, sondern eine Aminbasis und zwar Propylamin ist, dessen künstliche Darstellung vielleicht schon defswegen Werth hat, da über diese Verbindung manche widerstreitende Angaben vorliegen und es überhaupt wohl noch ungewifs ist, ob die als Propylamin beschriebenen Producte wirklich als solche angesprochen werden können. Es ist aber auch der noch wichtigere Beweis geliefert, dafs sich nach der befolgten Methode die Cyanverbindung eines Alkoholradicals in die Aminbase mit gleichem Kohlenstoffgehalte, d. h. in die dem nächst höher liegenden Gliede der Alkoholreihe zugehörige umwandeln läfst. Es kam nun zunächst darauf an, die Allgemeinheit der Methode durch Anwendung auf andere Glieder der Alkoholreihe zu prüfen. Das meiste Interesse bot hierfür das erste Glied, der Cyanwasserstoff, welcher zudem mit gleichem Rechte zur unorganischen, wie zur organischen Chemie gezählt werden kann.

II. *Umwandlung von Blausäure in Methylamin.*

Als Mischungen, die man auf Zink wirken liefs, wurden wiederholt entweder wässerige Blausäure und Schwefelsäure, oder alkoholische Lösung von HCy und Salzsäure angewendet, mit ziemlich gleichem Erfolg. Aus den vom Zink abgelassenen Lösungen erhält man nach einem der beschriebenen Wege als erstes Rohproduct eine nur schwer im Wasserbade zur Trockne zu bringende Salzmasse, von welcher ab-

soluter Alkohol circa $^1/_5$ Salmiak (die gewöhnliche Umwandlung des HCy in Ameisensäure und Ammoniak tritt also nur in geringem Mafse auf) ungelöst läfst. Nachdem dieser vollständig durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol beseitigt ist, resultirt als reines Endproduct eine kleinblättrige, sehr hygroscopische Salzmasse, welche alle Eigenschaften des salzsauren Methylamins zeigt.

Sie ist, wie erwähnt, sehr zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol, nicht in Aether. Bei längerem Stehen einer concentrirten wässerigen Lösung über viel Schwefelsäure oder Chlorcalcium, so wie beim Erkalten einer concentrirten alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in schönen grofsen quadratischen Tafeln. Wenig über 100° schmilzt sie; mit Kali zersetzt wird eine flüchtige Base abgeschieden, deren Geruch mit dem des auf andere Weise dargestellten Methylamins identisch ist, welche nach vollständigem Trocknen bei 0° noch nicht flüssig wird und deren wässerige Lösung alle Reactionen einer Methylaminlösung zeigt. Eine Chlorbestimmung der über Chlorcalcium krystallisirten Verbindung ergab 52,25 pC. Cl; das salzsaure Methylamin erfordert 52,6 pC.

Durch Goldchlorid und Platinchlorid entstehen in mäfsig concentrirter wässeriger Lösung krystallisirte Niederschläge, die sich in mehr Wasser oder beim Erwärmen lösen. Das Platindoppelsalz erhält man bei langsamem Erkalten aus concentrirter wässeriger Lösung in schönen dunkelgoldgelben sechsseitigen Tafeln, die sich von einem Rhomboëder ableiten; es ist löslich in Alkohol, nicht in Aether. Folgende Bestimmungen wurden mit schön krystallisirtem Doppelsalz ausgeführt.

1) 0,369 Grm. Substanz liefsen 0,1535 Platin = 41,63 pC.
2) 0,284 „ „ „ 0,118 „ = 41,55 pC.
3) 0,2867 „ „ mit Natronkalk verbrannt ergaben 0,01683 Stickstoff = 5,87 pC.

4) 0,413 Grm. Substanz mit Kalk geglüht u. s. w. gaben 0,7513 AgCl = 0,1859 Cl = 45,01 pC.

Diese Zahlen führen ebenfalls auf die Identität der analysirten Verbindung mit dem Platindoppelsalz des Methylamins, $\text{C}H_6NCl, PtCl_2$.

	Theorie	Versuch			
		1.	2.	3.	4.
N	5,90	—	—	5,87	—
Cl	44,89	—	—	—	45,01
Pt	41,61	41,63	41,55	—	—

Nachdem durch diese Versuche die Umwandlung der Blausäure in Methylamin dargethan ist, füge ich noch einige Bemerkungen über die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung desselben hinzu.

Um den Verlust an HCy durch Fortführung mit dem Wasserstoffstrom zu verringern, wurde der Procentgehalt der auf das Zink wirkenden Mischung an wasserfreier Blausäure stets sehr gering, zu circa 1 bis 2 pC. genommen. Beispielsweise war die Zusammensetzung bei zwei Darstellungen :

1) 30 Grm. wasserfreie Blausäure, 250 Grm. $\text{S}O_3$ und 1600 Grm. $H_2\text{O}$.

2) 25 Grm. wasserfreie Blausäure, 600 Grm. HCl zu 20 pC. und 500 Grm. Alkohol.

Die Ausbeute an salzsaurem Methylamin betrug in beiden Fällen kaum mehr als $^1/_4$ der angewandten Blausäure. Abgesehen von dem Mifsverhältnifs zwischen dem Gewichte des Productes und dem der angewandten Säure und des Zinks, das aber hauptsächlich in dem niedrigen Aequivalentgewicht des Wasserstoffs begründet ist, stellt sich also die Ausbeute auf nicht mehr als circa 10 pC. von der nach der Gleichung $\text{C}NH + 4\,H = \text{C}H_5N$ berechneten. Der grofse Ausfall scheint entschieden der Verflüchtigung unzersetzter Blausäure während der Gasentwickelung zugeschrieben werden zu müssen. Wenn indefs ein Versuch unter Anwendung einer

Säuremischung von viel höherem Procentgehalt an HCy, den ich leider für die nächste Zeit aufser Stande bin auszuführen, günstigere Resultate liefert, und aufserdem auch grofse metallene Destillirgefäfse zn Gebote stehen, um direct aus der Zinklösung mit Kalkhydrat das Methylamin abzudestilliren, so würde ich dennoch eine vortheilhafte Darstellung des Methylamins aus der leicht zu bereitenden Blausäure für möglich halten.

III. *Umwandlung des Cyanmethyls in Aethylamin.*

Als Cyanmethyl, das aus Acetamid und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt war, mit Schwefelsäure der Einwirkung des Zinks ausgesetzt wurde, erhielt man ein Endproduct von folgenden Eigenschaften. Es bildet eine sehr hygroscopische blätterig-krystallinische Salzmasse, die schon unter 100^0 schmilzt, sich leicht in Alkohol, nicht in Aether löst. Kali scheidet bei schwachem Erwärmen eine flüchtige, eigenthümlich stark ammoniakalisch riechende Basis ab, die nach dem Trocknen sich in einem auf + 6^0 abgekühlten Rohre zu einer liquiden Flüssigkeit verdichtet. Mit Goldchlorid und Platinchlorid entstehen krystallisirte Doppelverbindungen, die leicht in heifsem Wasser und auch in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Das Platindoppelsalz wird unter denselben Verhältnissen mit gleichen äufseren Eigenschaften wie das Methylamindoppelsalz erhalten.

0,327 Grm. dieses Doppelsalzes liefsen 0,128 Platinrückstand = 39,14 pC., während die Formel für die Aethylaminverbindung 39,29 pC. ergiebt.

Alle Eigenschaften stimmen mit denen vom salzsauren Aethylamin überein, und die Möglichkeit, dafs sich das isomere Bimethylamin gebildet, wird durch den Condensationsversuch

widerlegt, da nach Petersen *) das letztere erst unter 0° flüssig wird.

IV. *Umwandlung des Butylcyanürs in Amylamin.*

Als Beispiel eines Cyanürs der Alkoholreihe von höherem Atomgewicht wurde Butylcyanür, aus Valeramid mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt, in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Salzsäure und Zink unterworfen. Es wurde eine salzsaure Verbindung in weifsen Blättchen erhalten, die leicht in Wasser und Alkohol löslich waren, ohne zerfliefslich zu sein. Mit Platinchlorid entsteht in concentrirter wässeriger Lösung ein Niederschlag in goldgelben Blättchen, der sich in mehr Wasser beim Erwärmen löst und auch in Alkohol etwas löslich ist.

0,457 Grm. Platindoppelsalz liefsen 0,155 Platinrückstand = 33,91 pC.; das salzsaure Amylaminplatinchlorid enthält 33,66 pC. Pt.

Kali scheidet aus der salzsauren Verbindung die Basis als dünnflüssiges Liquidum mit allen physikalischen Eigenschaften des Amylamins ab.

Diese Versuche werden genügen, für die Reihe des Weinalkohols die Umwandlung der Nitrile in die Aminbasen von gleichem Kohlenstoffgehalt durch einfache Addition von Wasserstoff als gemeinschaftliche Reaction darzuthun. Es scheint, dafs dieselbe um so vollständiger eintritt, je höher das Atomgewicht des Nitrils und damit dessen Siedepunkt steigt.

Es kam nun weiter darauf an, zu untersuchen, ob sich diese interessante Reaction auch an den Cyanüren oder Nitrilen anderer Reihen wiederholt. Leider ist es mir bis jetzt nur möglich gewesen, den Versuch auf ein einziges Glied der Reihe der aromatischen Säuren, auf das Benzonitril oder

*) Diese Annalen CII, 322.

Phenylcyanür, auszudehnen. Da hier aber ebenfalls die Umwandlung sehr leicht und glatt vor sich geht, so dürfte es wohl schon danach nicht zu gewagt erscheinen, der Methode allgemeine Anwendbarkeit zuzusprechen.

V. *Verwandlung des Benzonitrils in eine Basis von der Formel* C_7H_9N.

Das zum Versuche angewendete Benzonitril war aus Benzoësäure extra dargestellt, indem daraus nach einander Benzoësäureäthyläther und Benzamid bereitet und letzteres mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wurde. Von dem rectificirten Product wurden 20 Grm. in 500 Grm. Alkohol gelöst und dazu 200 Grm. Salzsäure von 20 pC. und 200 Grm. Wasser gemischt. Nach beendigter Einwirkung auf Zink wurde die erhaltene Chlorzinklösung durch Destillation vom Alkohol und unzersetzt gebliebenen Nitril befreit, mit Kalihydrat übersättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Versetzt man den abgehobenen Aether mit Salzsäure im Ueberschufs, so entsteht eine voluminöse krystallinische Ausscheidung in der ätherischen Schicht, die nach kurzem Schütteln verschwindet. Die vorher im Aether gelöste Basis befindet sich nun an Salzsäure gebunden in wässeriger Lösung. Diese salzsaure Lösung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung verdunstet, worauf die salzsaure Verbindung der aus dem Benzonitril entstandenen Basis als weifse Salzmasse zurückbleibt.

Diese Verbindung ist leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether löslich; aus einer concentrirten heifsen wässerigen Lösung krystallisirt sie in ziemlich grofsen quadratischen Tafeln. Sie ist nicht zerfliefslich und ändert ihre Farbe durchaus nicht an der Luft; sie ist leicht schmelzbar und

auch sublimirbar. Die wässerige Lösung reagirt sauer und läfst mit Salzsäure angesäuert Fichtenholz unverändert.

1) 0,354 Grm. Substanz gaben 0,3500 AgCl = 0,0866 Cl = 24,47 pC.

2) 0,3275 Grm. Substanz gaben 0,7042 $ЄO_2$ = 0,19206 Є = 58,64 pC.

Diese Bestimmungen führen auf die Formel $Є_7H_{10}NCl$:

	Theorie		Versuch	
			1.	2.
$Є_7$	84	58,54	—	58,64
H_{10}	10	6,97	—	7,30
N	14	9,75	—	—
Cl	35,5	24,74	24,47	—
	143,5	100,00.		

Mit Goldchlorid bildet sich eine in Wasser lösliche Doppelverbindung, die in langen goldgelben Nadeln anschiefst. Platinchlorid erzeugt schon in verdünnten Lösungen des Salzes einen hellgelben Niederschlag in dünnen glänzenden Flittern, der sich beim Erwärmen löst; und aus der eingedampften Lösung krystallisirt das Doppelsalz in hellgelben leichten sehr dünnen Tafeln. In Alkohol ist dasselbe schwerer löslich, aber die wässerige Lösung wird weder von Alkohol noch von Aether gefällt.

0,2417 Grm. dieser Platinverbindung hinterliefsen 0,076 metallisches Platin = 31,44 pC., während der Formel $Є_7H_{10}NCl, PtCl_2$ 31,51 pC. Platin entsprechen.

Mit Quecksilberchlorid entsteht in wässeriger Lösung kein Niederschlag; mischt man aber concentrirte alkoholische Lösungen zusammen, so schiefst sehr bald das Quecksilberdoppelsalz in strahlenförmig vereinigten Nadeln an, so dafs das ganze Gefäfs davon erfüllt ist.

Die freie Basis wird aus der Salzsäureverbindung leicht durch ein Alkali abgeschieden. Fügt man zu der mäfsig concentrirten Lösung Kalilauge, so wird sie milchig getrübt und

bald, besonders beim Erwärmen, scheidet sich an der Oberfläche ein farbloses dünnflüssiges Oel ab. Destillirt man die Lösung der salzsauren Verbindung mit Kalilauge, so gehen mit den Wasserdämpfen Oeltröpfchen über, die sich bei der gehörigen Wassermenge in dem übergegangenen Wasser in der Vorlage lösen. Beim Erhitzen dieser wässerigen Lösung, ja durch die bloſse Handwärme oft trübt sie sich milchig und läſst die gelöste Basis, die also in kaltem Wasser löslicher ist als in warmem, als wasserhelles Oel an die Oberfläche steigen. Die Darstellung der wasserfreien Basis geschieht am Besten durch Eintragen festen Kali's in eine concentrirte Lösung der Salzsäureverbindung und Destillation des abgehobenen Oels über festes Aetzkali.

Die so erhaltene wasserfreie Basis ist, wie schon gesagt, ein wasserhelles dünnes Oel, specifisch leichter als Wasser, das sich verschlossen ohne Veränderung aufbewahren läſst. Der Luft frei dargeboten zieht sie mit groſser Begierde Kohlensäure an, so daſs ein Tropfen schon nach kurzer Zeit in kleine seideglänzende Nadeln der Kohlensäureverbindung verwandelt ist. Die Basis besitzt einen mäſsig starken, eigenthümlich aromatischen nicht unangenehmen Geruch, und erzeugt starke weiſse Nebel um einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab. Der corrigirte Siedepunkt liegt nach einer Bestimmung, die wenn auch mit nur etwa 4 Grm., aber sorgfältig ausgeführt ist, zwischen 182^{0},5 und 187^{0},5. Gegen Wasser zeigt sie die schon erwähnten eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse, Alkohol und Aether lösen sie in jedem Verhältniſs. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und fällt die Salze des Eisenoxyds, Zinkoxyds und der Thonerde.

0,28 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer 0,8002 $ЄO_2$ = 0,2182 Є = 77,94 pC. und 0,2145 H_2O = 0,02383 H = 8,51 pC.

Diese Werthe führen auf die Formel $Є_7H_9N$:

	Theorie		Versuch
C_7	84	78,50	77,94
H_9	9	8,41	8,51
N	14	13,09	—
	107	100,00.	

Mit Chlorkalklösung entsteht keine Färbung; dampft man mit Salpetersäure zur Trockne ein, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf.

Fafst man alles über die aus dem Benzonitril dargestellten Producte Gesagte zusammen, so geht zunächst deutlich hervor, dafs sich auch in der Reihe der aromatischen Säuren die Umwandlung der Nitrile in eine entsprechende Basis von gleichem Kohlenstoffgehalt durch Bindung von 4 Aeq. Wasserstoff wiederholt. Der Versuch hat hier aber ein in anderer Hinsicht auffallendes Resultat geliefert. Nach den bisher geltenden Ansichten über das Verhältnifs der dem Anilin homologen Basen zu den entsprechenden Gliedern der Benzoësäurereihe mufste man erwarten, durch Hydrürung des Benzonitrils das Toluidin zu erhalten. Statt dessen ist das Product eine ganz verschiedene, wohl characterisirte, für sich und in allen ihren Verbindungen sehr beständige Basis von gleicher Elementarzusammensetzung. Als mit dem Toluidin isomere Verbindungen sind nur bekannt das Methylanilin und Lutidin, von denen das erste durchaus verschiedene Eigenschaften besitzt. Ob mit dem von Anderson *) beschriebenen Lutidin die neu dargestellte Basis identisch sei, scheint mir ebenfalls unwahrscheinlich, da für beide Substanzen neben einiger Uebereinstimmung in den Eigenschaften, besonders in dem eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnifs zu Wasser, doch auch bedeutende Differenzen, vor Allem im Siedepunkt bestehen. Indefs, obgleich es mir zu gewagt

*) Diese Annalen LXXX, 57.

erscheint, die Abweichung in Anderson's Angaben darüber einer Verunreinigung seines Productes, welches er durch fractionirte Destillation aus einem ziemlich complexen Gemenge flüchtiger Basen abgeschieden, oder den solchen Gemengen oft eigenthümlichen Unregelmäfsigkeiten im Siedepunkt zuzuschreiben, so nehme ich bis zu einer vergleichenden Untersuchung beider Producte dennoch Anstand, die von mir aus dem Benzonitril dargestellte Basis als neue Verbindung mit neuem Namen in die Wissenschaft einzuführen. Mit Sicherheit geht aus dem beschriebenen Versuche, wenn man die Analogie der Reaction annimmt, wenigstens so viel hervor, dafs die zur Benzoësäure in dem Verhältnifs wie das Methylamin zur Ameisensäure stehende Verbindung nicht das Toluidin, sondern die neu dargestellte Basis ist.

Es lag ursprünglich im Plan, die Untersuchung der im Vorhergehenden mitgetheilten Reaction, welche einer weiteren Anwendung sich darzubieten scheint, wenigstens noch nach folgenden Richtungen auszudehnen :

1. Auf die Reihe der Acrylsäure, oder speciell auf das Cyanallyl, welches insofern noch ganz besonderes Interesse bietet, als es nach Lieke *) sich der Analogie zuwider gegen Aetzkali nicht wie ein Nitril verhält, d. h. nicht die Metamorphose in Crotonsäure und Ammoniak erleidet.

2. Auf die Reihe der zweibasischen Säuren, wo sich bis jetzt wieder nur eine einzige Verbindung vorfindet, die sich als Nitril ansehen läfst, nämlich das Cyan. Die Reaction kann hier in verschiedener Weise stattfinden. Entweder werden ebenfalls nur 4 Aeq. Wasserstoff gebunden, so dafs die Umwandlung nach folgender Gleichung vor sich gehen würde :

---

*) Diese Annalen CXII, 316.

$$2\,\mathrm{CN} + 4\,\mathrm{H} = \mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{C_2H_2}}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.,$$

oder es treten 8 Aeq. H in chemische Thätigkeit mit dem Resultat :

$$2\,\mathrm{CN} + 8\,\mathrm{H} = \mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{C_2H_4}}\\ \mathrm{H_4}\end{matrix}\right.,$$

oder endlich, was weniger wahrscheinlich, 6 Aeq. H, so dafs die Reaction verlaufen würde nach der Gleichung :

$$2\,\mathrm{CN} + 6\,\mathrm{H} = \mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{CH_2}}\\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{CH_2}}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right..$$

Im ersten Falle würde man zu einem Amide eines vieratomigen Kohlenwasserstoffs, in den beiden anderen zu denen eines zweiatomigen gelangen, welche der Reihe der Glycole angehören würden.

3. Auf die Cyanamide. Auch hier ist die Entstehung basischer Amide zweiatomiger Radicale wahrscheinlich, z. B. :

$$\underset{\text{Cyanamid}}{\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CN}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.} + 4\,\mathrm{H} = \mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{CH_2}}\\ \mathrm{H_4}\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \underset{\text{Methylcyanamid.}}{\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.} + 4\,\mathrm{H} = \mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2H_4}}\\ \mathrm{H_4}\end{matrix}\right.$$

Es wäre auch denkbar, wenn auch nach der Bildung von z. B. Propylamin aus Cyanäthyl, wo also sämmtlicher Kohlenstoff sich in einem Radical concentrirt, weniger wahrscheinlich, dafs :

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CN}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + 4\,\mathrm{H} = \mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{CH_2}}\\ \overset{'}{\mathrm{CH_3}}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right.$$

werde.

Für jetzt indefs mufs ich diese Versuche auf die Zukunft verschieben, in der ich hoffentlich recht bald Gelegenheit dazu finden werde.

Die bereits gewonnenen Resultate erlaube ich mir hier noch kurz zusammenzufassen :

Die Umwandlung der Nitrile in die entsprechenden Aminbasen zeigt, was bis jetzt in dieser Reinheit kaum bekannt war, ein Beispiel einer directen Addition von Wasserstoff, ohne Austausch und ohne Vermittelung eines anderen Elementes, welches zuvor an die Stelle eingeführt wurde, wo der hydrürende Wasserstoff eintritt.

Nimmt man die bekannte Reaction der salpetrigen Säure auf die Aminbasen zu Hülfe, so eröffnet sich die Möglichkeit, von einer Säure, da die Bereitung des ihr zugehörigen Nitrils keine Schwierigkeiten bietet, zu dem ihr entsprechenden Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgehalt überzugehen *).

Nachdem dieser Uebergang erreichbar, so steht bei der Leichtigkeit, aus einem Alkohol die betreffende Cyanverbindung darzustellen, nichts mehr dem entgegen, von einem Gliede in der Reihe der Alkohole oder der fetten Säuren zu dem nächst höheren Gliede fortzuschreiten. Wir sind dadurch in den Stand gesetzt, mit dem Versuche die Leiter der gewöhnlichen homologen Reihen, deren Stufen gleichsam die Gruppe ΘH_2 bildet, successive aufzusteigen. Die beschriebene Reaction läfst sich ferner mit durchaus mineralischen Hülfsmitteln bewerkstelligen, und das Anfangsglied, auf die sie angewendet, die Cyanwasserstoffsäure, ebenfalls aus rein unorganischen Stoffen gewinnen. Wenn wir daher kühn genug uns unsere Ausdauer und Anstrengung genügend grofs den-

*) Ich erwähne hier, dafs mehrfach abgeänderte Versuche, durch Einwirkung des Wasserstoffs im Statu nascendi Acetamid in Aethylamin umzuwandeln, nach der Gleichung $N(\Theta_2H_3O)H_2 + 4H = N(\Theta_2H_5)H_2 + H_2\Theta$, nur negative Resultate gegeben haben. Eine solche Reaction würde den Weg von der Säure zum Alkohol noch mehr abkürzen.

ken, so erblicken wir vor uns die Möglichkeit der vollständigen Synthese der ganzen homologen Doppelreihe der Alkohole und Säuren, eines ganzen grofsen Gebietes der organischen Chemie.

Was schliefslich die rationelle Betrachtungs- und Ausdrucksweise der Umwandlung der Nitrile in Aminbasen anlangt, beschränke ich mich auf folgende Bemerkungen. Die neue Reaction der Nitrile schliefst sich auf's Engste an die schon lange bekannte an, oder bildet vielmehr das ergänzende Gegenstück dazu. In beiden offenbaren sie ihre Tendenz, in Verbindungen von ausgeprägtem unzweifelhaftem Ammoniaktypus überzugehen, und wenn es auch für viele Cyanverbindungen zweckmäfsig erscheinen mag, in ihnen den Kohlenstoff und Stickstoff zu einem zusammengesetzten Radical mit der Rolle eines Salzbilders verbunden anzunehmen, so nöthigen doch jene beiden Metamorphosen dazu, die Nitrile entschieden dem Ammoniaktypus unterzuordnen. Die allgemeine rationelle Formel derselben ist demnach $\overset{'''}{N}\{(\overset{'''}{C_nH_{2n-1}})$, worin die divergirende Tendenz des Kohlenstoffs und des Stickstoffs deutlich ausgedrückt ist. Nach dieser Ansicht besteht die Entstehung der Nitrile aus einer Verbindung eines Alkoholradicals in einer Addition von C zu letzterem, die auf die Basicität des Kohlenwasserstoffs denselben Effect ausübt, wie eine Entziehung von 2 H. Durch Zuwachs von 2 H zu dem durch Carbonirung dreiatomig gewordenen Radical mufs wieder ein einatomiges und zwar das im Verhältnifs zum ursprünglichen Alkoholradical nächst höhere homologe Glied entstehen. In der That beruht auf dieser abwechselnd fortschreitenden Addition von C und von 2 H zu einem gegebenen Kohlenwasserstoffradical die Möglichkeit des Aufsteigens auf der Leiter der homologen Alkohole, z. B.:

aus $\overset{'}{C_2H_5}.Br$ wird $\overset{'''}{C_3H_5}\{\overset{'''}{N}$ und daraus $\overset{'}{C_3H_7}.NH_2$.

Ein dreiatomiges Radical wird aber ebenso auch durch Zutritt von Θ in ein einatomiges verwandelt werden; und darin scheint der Vorgang bei der gewöhnlichen Umwandlung der Nitrile zu bestehen in Ammoniak und die Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt. Diese Zersetzung kann man sich in zwei Phasen vor sich gehend vorstellen, nämlich so, dafs sich zunächst aus dem Nitril das saure Amid bildet :

$$\overset{'''}{N}\}(\Theta_n\overset{'''}{H}_{2n-1}) + H_2\Theta = \overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}(\Theta_n\overset{'}{H}_{2n-1}\Theta)\\ H_2\end{matrix}\right.$$

und daraus dann im zweiten Stadium die Säure und Ammoniak. Fafst man nur die erste Phase als die für das Nitril characteristische Zersetzung ins Auge, so ist die vollständigste Analogie der alten und der neubeschriebenen Metamorphose hervorspringend. Sie beruht in beiden Fällen auf dem Uebergang eines dreiatomigen Radicals in ein einatomiges, unter gleichzeitiger Herstellung des einfachsten Ammoniaktypus :

$$\overset{'''}{N}\}(\Theta_n\overset{'''}{H}_{2n-1}) + H_2\Theta = \overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}(\Theta_n\overset{'}{H}_{2n-1}\Theta)\\ H_2\end{matrix}\right.$$

und

$$\overset{'''}{N}\}(\Theta_n\overset{'''}{H}_{2n-1}) + 4\,H = \overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}(\Theta_n\overset{'}{H}_{2n+1})\\ H_2\end{matrix}\right. .$$

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dafs es überflüssig ist, auf Grund der Bildung der Säuren aus den Nitrilen eine von der gewöhnlichen Weise abweichende Formulirung der fetten Säuren nach dem Typus $H_4\Theta_2$ unter Einführung eines dreiatomigen Radicals vorzunehmen nach der Gleichung :

$$\overset{'''}{N}\}(\Theta_n\overset{'''}{H}_{2n-1}) + 2\,H_2\Theta = NH_3 + \left.\begin{matrix}(\Theta_n\overset{'''}{H}_{2n-1})\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 .$$

Nur wenn die Beobachtung von Wurtz *) über ein verschiedenes optisches Verhalten der aus dem Cyanamyl

*) Diese Annalen CV, 295.

dargestellten Capronsäure von dem der gewöhnlichen Capronsäure sich für alle aus den Nitrilen dargestellten Säuren bestätigen sollte, was ihre Identität mit den gewöhnlichen umstofsen und nur ihre Isomerie darthun würde, böte sich diese Formel als passender Ausdruck der Verschiedenheit.

Dafs die aus den Nitrilen erhaltenen Aminbasen auch in ihren optischen Eigenschaften mit den auf andere Weise dargestellten identisch sind, habe ich leider nicht Gelegenheit gehabt zu prüfen. Ich mufs also diesen Punkt dahingestellt sein lassen und habe nur auf Grund ihres chemischen und sonstigen physikalischen Verhaltens ihre völlige Identität behauptet und angenommen.

Paris, den 1. September 1861.

Ueber die Synthese der Bernsteinsäure und der Pyroweinsäure;

von *Maxwell Simpson* *).

Bernsteinsäure steht in derselben Beziehung zu dem zweiatomigen Alkohol Glycol, wie Propionsäure zu dem gewöhnlichen Alkohol. Propionsäure läfst sich durch Behandlung der Cyanverbindung des Alkoholradicals mit Kali

*) Aus den Philosophical Transactions for 1861 vom Verf. mitgetheilt. Eine vorläufige Anzeige über die Darstellung des (damals nur unrein erhaltenen) Cyanäthylens und die Umwandlung des letzteren zu Bernsteinsäure wurde bereits in diese Annalen CXVIII, 373 aufgenommen. Vgl. auch Geuther in diesen Annalen CXX, 268. D. R.

erhalten. Läfst sich durch gleiche Behandlung der Cyanverbindung des im Glycol enthaltenen Radicals Bernsteinsäure erhalten oder entsteht unter diesen Umständen eine mit ihr isomere Säure?

$$C_4H_5Cy + O_2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 2HO = O_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5O_2\\K\end{matrix}\right. + NH_3$$

Cyanäthyl — Propions. Kali

$$C_4H_4Cy_2 + 2O_2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 4HO = O_4\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\K_2\end{matrix}\right. + 2NH_3$$

Cyanäthylen — Bernsteins. Kali?

Folgende Versuche wurden angestellt, um über diese Frage zu entscheiden.

Darstellung des Cyanäthylens. — Als eine für die künstliche Bildung der Bernsteinsäure in der angegebenen Weise nothwendige Vorbedingung erschien die Darstellung des Cyanäthylens. Ich erhielt diese Verbindung durch Behandlung von Bromäthylen mit Cyankalium. Die Operation wurde in folgender Weise ausgeführt. Ein Gemische von 2 Aeq. Cyankalium und 1 Aeq. Bromäthylen wurde, zusammen mit einer grofsen Menge Alkohol, in wohl zugepfropften sehr starken Glasflaschen in einem Wasserbad etwa 16 Stunden lang erhitzt. Um das Zusammenbacken des Salzes zu verhindern, giebt man zweckmäfsig etwas grob gepulvertes Glas in die Flaschen und schüttelt diese von Zeit zu Zeit. Die Flaschen wurden nachher geöffnet, die alkoholische Flüssigkeit abgeschieden und der Destillation unterworfen. Es wurde hierbei ein halbflüssiger Rückstand erhalten, welcher bei 100° C. filtrirt wurde. Er zeigte eine sehr dunkele Farbe, in Folge der Anwesenheit einer theerartigen Substanz, die mich lange Zeit in Verlegenheit setzte. Zuletzt gelang es mir, diese Verunreinigung in der Art zu entfernen, dafs ich den Rückstand einer intensiv wirkenden Kältemischung aussetzte und ihn, in der Kältemischung, zwischen Fliefspapier so lange ausprefste, als das Papier noch beschmutzt wurde. Nach

dieser Behandlung blieb eine fast weifse krystallinische Masse. Diese wurde zuletzt mit wenig Aether gewaschen und in derselben Flüssigkeit gelöst. Der bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibende Rückstand ist die gesuchte Cyanverbindung. Diese wurde nach dem Trocknen bei 100° C. analysirt; die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit den von der Formel des Cyanäthylens, $C_4H_4Cy_2$, geforderten gut überein :

	berechnet		gefunden
C_8	48	60,00	59,20
H_4	4	5,00	5,55
N_2	28	35,00	34,00 *)
	80	100,00.	

Es ist diefs, glaube ich, das erste Beispiel von einer Cyanverbindung eines zweiatomigen Radicals. Das Cyanäthylen hat folgende Eigenschaften. Unterhalb 37° C. ist es eine hellbraune krystallinische Masse, oberhalb jener Temperatur eine ölige Flüssigkeit. Es läfst sich nicht destilliren; doch verträgt es eine ziemlich hohe Temperatur ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden. Das spec. Gewicht ist = 1,023 bei 45° C. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Es hat einen scharfen unangenehmen Geschmack. Es verhält sich gegen Reagenspapier neutral. Bei gelindem Erwärmen mit Kalium wird es zersetzt, wobei viel Cyankalium gebildet wird. Seine Lösung in Wasser wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt.

Einwirkung des Kali's auf Cyanäthylen; Bildung von Bernsteinsäure. — Eine alkoholische Lösung von rohem Cyanäthylen wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt und zusammen mit einigen Stücken festen Aetzkali's in einen grofsen Kolben gegeben, auf welchen eine das Verdampfende con-

*) Bei dieser Bestimmung hatte ein geringer Verlust statt.

densirende und in den Kolben zurückleitende Liebig'sche Kühlröhre gesteckt wurde. Der Kolben wurde dann im Wasserbad erwärmt, wobei Ströme von Ammoniak entwickelt wurden. Sobald die Entwickelung dieses Gases aufhörte, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand, um der vollständigen Zersetzung des Cyanäthylens sicher zu sein, mit Kalilösung behandelt und so lange erhitzt, als die geringste Ammoniakentwickelung bemerkbar war. Es wurde dann ein beträchtlicher Ueberschufs von starker Salpetersäure vorsichtig zugesetzt, und das Ganze zur Trockne abgedampft. Die Salpetersäure zerstört alle die vorhandenen Verunreinigungen und hinterläfst ein Gemenge von salpetersaurem Kali und einer freien Säure, welche beiden Substanzen sich leicht mittelst Alkohol trennen lassen, in welchem nur die freie Säure löslich ist. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols rückständig bleibende Säure wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° C. getrocknet und analysirt; die hierbei erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel der Bernsteinsäure :

	berechnet		gefunden	
C_8	48	40,67	40,54	40,30
H_6	6	5,08	5,07	5,02
O_8	64	54,25	—	—
	118	100,00.		

Auch ein Silbersalz wurde dargestellt *), welches bei der Analyse folgende Resultate ergab :

*) Die Säure, mit welcher dieses Silbersalz dargestellt wurde, war in etwas anderer Weise erhalten worden. Anstatt sie aus ihrer Verbindung mit Kali mittelst Salpetersäure abzuscheiden, war Salzsäure angewendet worden. Das Ganze war bei gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Alkohol digerirt worden; nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung war die Bernsteinsäure frei von Chlorkalium er-

	berechnet		gefunden	
C_8	48	14,46	14,58	14,49
H_4	4	1,20	1,48	1,44
O_8	64	19,28	—	
Ag_2	216	65,06	63,87	
	332	100,00.		

Die Säure besafs auch alle die Eigenschaften der Bernsteinsäure. Sie schmolz einige Grade über 180° C., und sublimirte bei höherer Temperatur. Sie war leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Sie gab, wenn neutralisirt, mit Eisenchlorid einen röthlichbraunen Niederschlag. Aufserdem konnte, nach dem Digeriren dieses Niederschlags mit Ammoniak und Filtriren, in dem Filtrat eine Säure nachgewiesen werden, die mit salpetersaurem Silber und mit einer Mischung von Chlorbaryum und Alkohol weifse Niederschläge gab. Durch Einleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol wurde eine in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 220 und 225° C. überdestillirte; dieselbe war offenbar Bernsteinsäure-Aether.

Das hier beschriebene Verfahren, Bernsteinsäure darzustellen, ist leicht auszuführen und giebt die Säure reichlich und sofort rein. Aus 1500 Grains Bromäthylen erhielt ich 480 Grains Bernsteinsäure oder nahezu 33 pC.

Ich habe noch die Einwirkung einiger Säuren und die des salpetersauren Silbers auf Cyanäthylen untersucht.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cyanäthylen. — Wenn man Cyanäthylen und Salpetersäure zusammen auf dem Wasserbad eindampft, so erhält man eine weifse krystallinische

halten worden. Das Silbersalz enthielt offenbar eine Spur einer Säure von gröfserem Atomgewicht, als das der Bernsteinsäure ist.

Masse. Diese erwies sich als ein Gemenge von Bernsteinsäure und salpetersaurem Ammoniak. Die erstere Säure kann von dem salpetersauren Ammoniak vollständig mittelst Aether getrennt werden, von welchem jedoch eine grofse Menge erforderlich ist. Ein Silbersalz der Säure wurde dargestellt und analysirt; es ergab 64,07 pC. Silber, während sich 65,06 pC. berechnen.

Einwirkung der Salzsäure auf Cyanäthylen. — Ein Gemische von Cyanäthylen und überschüssiger concentrirter Salzsäure wurde einige Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° C. erhalten. Bei dem Erkalten wurde der Inhalt der Röhre zu einer krystallinischen Masse, welche ich als ein Gemenge von Bernsteinsäure und Chlorammonium erkannte. Der Vorgang erklärt sich nach der Gleichung :

$$C_4H_4Cy_2 + 2\,HCl + 8\,HO = C_8H_6O_8 + 2\,NH_4Cl.$$

Diese Zersetzung des Cyanäthylens gab mir ein Mittel, den Stickstoffgehalt dieser Substanz in einer sehr leicht auszuführenden Weise zu bestimmen. Es war nur nöthig, den eben beschriebenen Versuch mit einer gewogenen Menge Cyanäthylen auszuführen, und dann den Gehalt an Stickstoff in dem Krystallgemenge mittelst Platinchlorid wie gewöhnlich zu ermitteln.

Einwirkung des salpetersauren Silbers auf Cyanäthylen. — Etwa 3 Aeq. krystallisirtes salpetersaures Silber wurden mit 1 Aeq. reinem Cyanäthylen und einer beträchtlichen Menge Aether in einem Mörser zusammengerieben. Der Aether wurde dann abgegossen und das rückständige Salz in siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem Brei perlartig glänzender Tafeln. Diese wurden mit Aether gewaschen, bei 100° C. getrocknet und analysirt; die hierbei erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_4H_4Cy_2 + 4\,(AgO,\,NO_5)$:

	berechnet		gefunden
C_8	48	6,31	6,29
H_4	4	0,53	0,66
N_6	84	11,06	—
O_{24}	192	25,26	—
Ag_4	432	56,84	56,68
	760	100,00.	

Dafs dieser Körper einfach durch Vereinigung des Cyanäthylens und des salpetersauren Silbers in den angegebenen Proportionen, ohne dafs Zersetzung stattfindet, sich bildet, wird durch die Thatsache bestätigt, dafs, wenn man die Krystalle mit concentrirter Salzsäure behandelt und das Ganze auf dem Wasserbad eindampft, Bernsteinsäure in dem Rückstand nachgewiesen werden kann. Diese Säure wird hier offenbar durch die Einwirkung der frei gemachten Salpetersäure auf das Cyanäthylen gebildet. Die Krystalle sind löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen explodiren sie wie Schiefspulver; sie können jedoch nicht durch Schlag zum Detoniren gebracht werden. Diese Verbindung kann möglicherweise einiges Licht auf die Constitution der knallsauren Salze werfen. Sie giebt bei der Behandlung mit salpetriger Säure (NO_3) ein bemerkenswerthes Silbersalz, welches in Alkohol unlöslich und so leicht schmelzbar ist, dafs es unter dieser Flüssigkeit geschmolzen werden kann; ich bin mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Ich habe versucht, 2 Aeq. Brom an die Stelle der 2 Aeq. Cyan in dem Cyanäthylen zu substituiren, so dafs wieder Bromäthylen entstünde, doch ohne Erfolg, da das Molecul durch die Einwirkung des Broms vollständig aus einander gebrochen wird.

Wir können jetzt die im Anfang dieser Abhandlung gestellte Frage beantworten. Bernsteinsäure kann allerdings

aus Glycol in derselben Weise erhalten werden, wie Propionsäure aus gewöhnlichem Alkohol, da das Bromäthylen — die Verbindung, die mir als Ausgangspunkt diente — sich aus dem zweiatomigen Alkohol darstellen läfst.

Wir sind jetzt, Dank den Untersuchungen von Perkin und Duppa und von Kekulé*), im Stande, drei recht complicirte organische Säuren (Bernsteinsäure, Traubensäure und Aepfelsäure) von einem einfachen Kohlenwasserstoff aus aufzubauen; und was noch wichtiger ist, wir sind im Stande, diefs durch chemische Processe zu bewirken, die uns in jeder einzelnen Phase vollkommen verständlich sind.

Die Frage wirft sich nun auf: ist der im Vorstehenden beschriebene Vorgang, die Umwandlung des Cyanäthylens zu Bernsteinsäure, verallgemeinerter Anwendung fähig? Um hierüber Aufschlufs zu erhalten, versuchte ich die Pyroweinsäure aus der Cyanverbindung des Propylens, des Radicals des Propylglycols, darzustellen.

Darstellung des Cyanpropylens. — Das Cyanpropylen, welches den Ausgangspunkt für mein Verfahren der Darstellung der Pyroweinsäure abgiebt, habe ich in folgender Weise erhalten. Ein Gemische von 1 Aeq. Brompropylen und 2 Aeq. Cyankalium wurde, zusammen mit einer beträchtlichen Menge Alkohol, in gut verpfropften starken Glasflaschen etwa 16 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Die in den Flaschen enthaltene Flüssigkeit wurde dann filtrirt und aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt. Es blieb hierbei ein flüssiger Rückstand, welcher sehr schwarz und wenig versprechend aussah. Derselbe wurde bei 100° C. filtrirt und die filtrirte Substanz mit Aether digerirt, welcher eine grofse Menge einer schwarzen theerigen Substanz ungelöst liefs. Der beim Abdampfen

---

*) Diese Annalen CXVII, 120 u. 130.

der ätherischen Lösung bleibende Rückstand wurde dann der Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 265 und 290° C. über. Die zwischen 277 und 290° übergegangene Portion wurde analysirt; sie ergab folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	63,82	61,95
H_6	6	6,38	6,54
N_2	28	29,80	29,49
	94	100,00.	

Ich halte es nicht für möglich, diese Substanz im Zustande gröfserer Reinheit zu erhalten, aufser durch fractionirte Destillation im leeren Raum; denn bei der Destillation an der Luft erleidet sie theilweise Zersetzung, wie aus einer schwachen Entwickelung von Ammoniak während der ganzen Destillation hervorgeht.

Die Eigenschaften des Cyanpropylens sind denen des Cyanäthylens sehr ähnlich. Das erstere ist indessen schon in so fern vom letzteren verschieden, als es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es hat einen scharfen Geschmack. Es ist farblos, und neutral gegen Reagenspapiere. Es wird sehr leicht durch Kalium zersetzt, wobei sich eine grofse Menge Cyankalium bildet. Seine Lösung in Wasser wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt. Beim Erhitzen mit Kali wird eine Säure gebildet und Ammoniak entwickelt.

Bildung von Pyroweinsäure. — Ein Gemische von 1 Vol. Cyanpropylen (dem zwischen 265 und 290° übergegangenen) und etwa 1½ Vol. concentrirter Salzsäure wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre etwa 6 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Schon lange vor dem Ablauf dieser Zeit war der Inhalt der Röhre zu einer Krystallmasse geworden. Diese

wurde bei 100° C. getrocknet und in wasserfreiem Alkohol gelöst; der bei dem Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand wurde dann zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und zuletzt noch in Aether gelöst, um die letzten Spuren des bei diesem Procefs gebildeten Ammoniaksalzes zu entfernen. Der bei dem Abdestilliren des Aethers rückständig bleibende Körper ist die fragliche Säure. Er wurde bei 100° getrocknet und analysirt; die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel der Pyroweinsäure:

	berechnet		gefunden	
C_{10}	60	45,45	44,60	44,58
H_8	8	6,06	5,83	5,70
O_8	64	48,49	—	—
	132	100,00.		

Dieser Körper hatte auch die von Pelouze und von Arppe für die Pyroweinsäure angegebenen Eigenschaften. Die Krystalle waren farblos und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Der Körper besafs einen angenehmen sauren Geschmack, und trieb die Kohlensäure aus den Verbindungen derselben mit Alkalien aus. Er wurde bei 100° C. halbflüssig und schmolz wenige Grade über dieser Temperatur vollständig. Bei länger fortgesetztem Kochen in einer Glasröhre wurde er zu einem Oel, welches in kaltem Wasser sich nicht löste und auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirte, aber in siedendem Wasser sich allmälig löste und zugleich die saure Reaction wieder gewann. Kalkwasser wurde durch eine Lösung dieser Säure nicht gefällt. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure gab mit salpetersaurem Silber einen weifsen molkigen Niederschlag. Essigsaures Blei gab mit der neutralisirten Säure keine Fällung; als aber der gemischten Lösung noch Alkohol zugesetzt wurde, schied sich ein voluminöser weifser Niederschlag aus, der

bei dem Erhitzen mit der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt war, zu öligen Tropfen schmolz.

Folgende Gleichung erklärt die Bildung der Pyroweinsäure unter den hier beschriebenen Umständen :

$$C_6H_6Cy_2 + 2\,HCl + 8\,HO = C_{10}H_8O_8 + 2\,NH_4Cl.$$

Die Pyroweinsäure steht in derselben Beziehung zu dem Propylglycol, wie die Buttersäure zu dem Propylalkohol :

$C_6H_8O_4$ Propylglycol	$C_6H_8O_2$ Propylalkohol
$C_{10}H_8O_8$ Pyroweinsäure	$C_8H_8O_4$ Buttersäure.

Die von einigen Chemikern nicht anerkannten Ansprüche der Pyroweinsäure, als die der Bernsteinsäure homologe Säure betrachtet zu werden, sind jetzt, wie ich denke, genügend erwiesen, da diese beiden Säuren sich in ähnlicher Weise aus homologen Kohlenwasserstoffen erhalten lassen.

Die hier besprochene Bildungsweise der Bernsteinsäure und der Pyroweinsäure läfst sich nun wohl als allgemeiner Anwendung fähig betrachten, und sie wird uns wohl das Mittel abgeben, einige der noch fehlenden Säuren in der Bernsteinsäurereihe darzustellen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieser Reihe eine andere Reihe isomerer Säuren parallel läuft, welche sich durch ähnliche Processe aus den in den Aldehyden enthaltenen zweiatomigen Radicalen erhalten lassen mögen. So wird vermuthlich das Cyanäthyliden ($C_4H_4Cy_2$) eine mit der Bernsteinsäure isomere Säure liefern.

Die hier beschriebenen Reactionen geben, wie ich glaube, Frankland und Kolbe's Ansichten *) über die Constitution

*) In Beziehung auf Kolbe's Ansichten über die Constitution der fetten Säuren scheint einige Verwirrung zu bestehen. Wurtz sagt z. B. in seiner Abhandlung über die Capronsäure

dieser Säuren einige Unterstützung : dafs diese Säuren nämlich aus 2 Aeq. Kohlensäure bestehen, in welchen 2 Aeq. Sauerstoff durch ein zweiatomiges Radical ersetzt sind. Wie dem auch sei, so erscheint es jedenfalls passend, die Formeln dieser Verbindungen dem Kohlensäure-Typus gemäfs zu schreiben :

(diese Annalen CV, 297) : „Bekanntlich betrachtet Kolbe die Säuren $C_nH_nO_4$ als gepaarte Verbindungen der Oxalsäure mit den Alkoholradicalen. Ich halte es für rationeller dieselben von der Ameisensäure abzuleiten, wie ich schon vor längerer Zeit darlegte. (Ann. chim. phys. [3] XXX, 502; 1850.)"

Die Ansicht, auf welche Wurtz sich hier bezieht, hatte Kolbe allerdings im Jahr 1845 von Berzelius adoptirt, aber vier Jahre darauf wieder aufgegeben.

Die Grundlagen von Kolbe's Vorstellungen über die Constitution der gedachten Verbindungen sind zunächst seine mit Frankland gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen (diese Annalen LXV, 288; 1848), so wie seine Abhandlung über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale (diese Annalen LXXV, 211; 1850). Das unmittelbare Ergebnifs dieser Untersuchungen ist, dafs die fetten Säuren da Alkoholradicale enthalten, wo die Ameisensäure Wasserstoff besitzt. In beiden Abhandlungen findet man diese Säuren in Reihen geordnet mit dem Anfangsglied „Ameisensäure" an der Spitze.

Wenn ein Chemiker diese Betrachtungsweise einfach adoptirt, mit Verzicht auf die Hypothese, welche als Brücke dazu geführt hat, so liegt wohl darin keine neue Idee, die zu etwas Anderem oder Besserem führen könnte.

Während die s. g. Typentheorie, deren grofse Nützlichkeit ich nicht entfernt verkenne, die Frage über die Bildung und die Entstehung der organischen Verbindungen unberührt läfst, stellt Kolbe diese allen anderen voran; seine Arbeiten — ich will hier nur noch seiner Zersetzung der Valeriansäure durch den electrischen Strom und seiner letzten, die Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure erwähnen — stehen alle in einem harmonischen Zusammenhang und sind durch Theorieen getragen, welche mehr Licht über den Ursprung der stickstofffreien organischen Verbindungen verbreiten, als wie irgend eine andere, die wir in der organischen Chemie besitzen.

J. v. L.

$2\,HO,\ C_4H_4''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$ Bernsteinsäure

$2\,HO,\ C_6H_6''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$ Pyroweinsäure.

Ich beabsichtige, meine Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen und sie auf die Cyanverbindungen der dreiatomigen Radicale auszudehnen.

Die Pflanze;

von *Justus von Liebig* *).

Die Bekanntschaft mit der Bewurzelung der Gewächse ist die Grundlage des Feldbaues; alle Arbeiten, welche der Landwirth auf seinen Boden verwendet, müssen genau der Natur und Beschaffenheit der Wurzel der Gewächse angepafst sein, die er cultiviren will; für die Wurzel vermag er allein Sorge zu tragen, auf das, was sich daraus entwickelt, kann er keinen Einflufs mehr ausüben, und er ist darum nur des Erfolges seiner Bemühungen versichert, wenn er den Boden in der rechten Weise für die Entwickelung und Thätigkeit der Wurzeln zubereitet hat. Die Wurzel ist nicht blofs das Organ, durch welches die wachsende Pflanze die zu ihrer Zunahme nothwendigen unverbrennlichen Elemente aufnimmt, sondern sie ist in einer andern nicht minder wichtigen Function dem Schwungrade an einer Maschine gleich, welches die Arbeit derselben regelt und gleichförmig macht; in ihr speichert sich das Material an, um den Bedürfnissen der Pflanze

*) Aus der *Theorie des Feldbaues* in der nächstens erscheinenden siebenten Auflage von Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur.

je nach den äufseren Anforderungen der Wärme und des Lichtes das zu dem Abschlufs der Lebensacte nöthige Material zu liefern.

Alle Pflanzen, welche den Landschaften ihren eigenthümlichen Character verleihen und die Ebenen und Bergabhänge mit dauerndem Grün bekleiden, besitzen je nach der geologischen oder physikalischen Beschaffenheit des Bodens eine für ihre Dauer und Verbreitung wunderbar angepafste Wurzelentwickelung.

Während sich die jährigen Gewächse nur durch Samen fortpflanzen und vermehren und immer eine wahre Wurzel haben, die sich an ihrer Einfachheit, Knospenlosigkeit und verhältnifsmäfsig nicht weit ausstreichenden Befaserung erkennen läfst, verjüngen und verbreiten sich die Rasen- und Wiesenpflanzen durch Wurzelausschläge von einer besonderen Beschaffenheit, und es ist bei vielen die Verbreitung unabhängig von der Samenbildung.

Aehnlich wie die, sehr rasch grofse Bodenflächen bedeckende Erdbeere über dem Wurzelknoten neben dem Hauptstengel Nebenstengel entwickelt, die als dünne Ranken auf der Erde hinkriechen und an gewissen Stellen Knospen und Wurzeln treiben, die sich zu selbstständigen Individuen entwickeln, verbreiten sich die dauernden Unkrautpflanzen, zu denen die Wiesen- und Rasenpflanzen hier gerechnet sind, durch entsprechende unterirdische Organe. Die Kriechwurzeln der Quecken (Triticum repens), des Sandroggens (Elymus arenarius), des Wiesenklee's (Trifolium pratense), des Leinkrauts (Linaria vulgaris) verbreiten durch Wurzelausschläge die Pflanze nach allen Richtungen von der Mutterpflanze. Das Wiesenrispengras (Poa pratensis) pflanzt sich durch einen Mutterstock fort, der aus wahren Wurzeln, aus angewurzelten Rankensprossen und Kriechtrieben besteht; das Raigras (Lolium) bestockt sich auf festem Boden durch Wurzelaus-

schläge, auf lockerem durch Rasentriebe. Das Lieschgras (Phleum) sieht man bald knollig, bald vielköpfig zum Kriechen und zur Mutterstockbildung geneigt. Das Timothygras bestockt sich schon im ersten Jahre und bildet im zweiten bald knollige, bald vielköpfige Mutterstöcke, welche Kriechtriebe nach allen Richtungen aussenden; in gleicher Weise verbreitet sich das Wiesenrispengras theils durch knospende Kriechtriebe, theils durch Rankensprossen.

Die Vergleichung der Lebensacte der einjährigen, zweijährigen und dauernden Pflanze zeigt, dafs die organische Arbeit in der dauernden vorzugsweise auf die Wurzelbildung gerichtet ist.

Der im Herbst in die Erde gebrachte Same der Spargelpflanze entwickelt vom Frühling an bis Ende Juli des nächsten Jahres, in einem fruchtbaren Boden, eine etwa fufshohe Pflanze, deren Stengel, Zweige und Blätter von da an keine weitere Zunahme wahrnehmen lassen. Von eben diesem Zeitpunkte an bis zum August würde die jährige Tabackspflanze einen mehrere Fufs hohen, mit zahlreichen breiten Blättern besetzten Stengel, die Rübenpflanze eine breite Blätterkrone entwickelt haben.

Der in der Spargelpflanze eingetretene Stillstand im Wachsthum ist aber nur scheinbar, denn von dem Augenblicke an, wo ihre äufseren Organe der Ernährung entwickelt sind, nimmt die Wurzel an Umfang und Masse in weit gröfserem Verhältnifs zu den oberirdischen Organen als wie bei der Tabackspflanze zu. Die Nahrung, welche die Blätter aus der Luft und die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen haben, wandert, nachdem sie sich zu Bildungsstoffen umgewandelt hat, den Wurzeln zu und es sammelt sich in ihnen nach und nach ein solcher Vorrath davon, dafs die Wurzel im darauf folgenden Jahre aus sich selbst heraus, und ohne einer Zufuhr von Nahrung aus der Atmosphäre zu bedürfen, das Material zum

Aufbau einer neuen vollkommenen Pflanze mit einem um die Hälfte höheren Stengel und einer vielmal gröſseren Anzahl von Zweigen und Blättern liefern kann, deren organische Arbeit während des zweiten Jahres wieder in der Erzeugung von Producten aufgeht, die sich in der Wurzel ablagern und, dem gröſseren Umfange der Ernährungsorgane entsprechend, in weit gröſserer Menge anhäufen, als sie abgegeben hat.

Dieser Vorgang wiederholt sich im dritten und vierten Jahre, und im fünften und sechsten ist das in den Wurzeln bestehende Magazin ausgiebig genug geworden, um im Frühling bei warmer Witterung drei, vier und mehr fingerdicke Stengel zu treiben, die sich in zahlreiche, mit Blättern bedeckte Aeste verzweigen.

Die vergleichende Untersuchung der grünen Spargelpflanze und ihrer im Herbst absterbenden Stengel scheint darauf hinzudeuten, daſs am Ende ihrer Vegetationszeit der Rest der in den oberirdischen Organen noch vorhandenen löslichen, oder der Lösung fähigen und für eine künftige Verwendung geeigneten Stoffe abwärts nach der Wurzel wandert; die grünen Pflanzentheile sind verhältniſsmäſsig reich an Stickstoff, an Alkalien und phosphorsauren Salzen, die in den abgestorbenen Stengeln nur in geringer Menge nachweisbar sind. Nur in den Samen bleiben verhältniſsmäſsig groſse Mengen von phosphorsaurer Erde und Alkalien zurück, offenbar nur der Ueberschuſs, den die Wurzeln für das künftige Jahr nicht weiter bedürfen.

Die unterirdischen Organe der dauernden Pflanzen sind die sparsamen Sammler aller für gewisse Functionen nothwendigen Lebensbedingungen; wenn es der Boden gestattet, so nehmen sie immer mehr ein, als sie ausgeben, sie geben niemals alles aus, was sie eingenommen haben; ihre Blüthe und Samenbildung tritt dann ein, wenn sich ein gewisser Ueberschuſs von phosphorsauren Salzen in der Wurzel ange-

sammelt hat, den sie abgeben kann, ohne ihr Bestehen zu gefährden; durch eine reichliche Zufuhr von Nahrungsstoffen vermittelst Dünger wird die Entwickelung der Pflanze nach der einen oder andern Richtung hin beschleunigt. Aschendüngung ruft aus der Grasnarbe die kleeartigen Gewächse hervor, bei einer Düngung mit saurem phosphorsaurem Kalk entwickelte sich Halm an Halm französisches Raigras.

Bei allen dauernden Pflanzen überwiegen die unterirdischen Organe an Umfang und Masse in der Regel bei weitem die der jährigen Gewächse. Die letzteren verlieren in jedem Jahre ihre Wurzeln, während die perennirende Pflanze sie behält, bereit in jeder günstigen Zeit zur Aufnahme und Vermehrung ihrer Nahrung.

Der Umkreis, aus welchem die perennirende Pflanze ihre Nahrung empfängt, erweitert sich von Jahr zu Jahr; wenn ein Theil ihrer Wurzeln an irgend einer Stelle nur wenig Nahrung vorfindet, so ziehen andere ihren Bedarf von anderen daran reicheren Stellen.

Nur der kleinste Theil der Pflanzen auf einem Rasenstück einer dicht bestandenen Wiese bildet Halme, die meisten nur Blätterbüschel; manche ist Jahre lang auf unterirdische Sprossenbildung beschränkt.

Für die dauernden Wiesen- und Rasenpflanzen ist die Bildung unterirdischer Sprossen von der gröfsten Bedeutung, weil durch sie die Pflanze mit Nahrung versehen wird in einer Zeit, wo Mangel an Zufuhr das Leben des einjährigen Gewächses gefährden würde.

Ein guter Boden und die anderen Bedingungen des Pflanzenlebens wirken auf die perennirende Pflanze nicht minder günstig als auf die einjährige ein, allein ihre Entwickelung hängt nicht in demselben Grade von zufälligen und vorübergehenden Witterungsverhältnissen ab; in ungünstigen Verhältnissen wird ihr Wachsthum der Zeit nach zurückgehalten;

sie vermag die günstigen abzuwarten und während in ihrem Wachsthum einfach ein Stillstand eintritt, hat das einjährige Gewächs die Grenze seines Lebens erreicht und stirbt ab.

Die Dauer und Sicherheit der Erträge unserer Wiesen unter abwechselnden Witterungs- und Bodenverhältnissen liegt in der grofsen Anzahl von Pflanzen, die sich auf einer niederen Stufe ihrer Entwickelung zu erhalten vermögen. Während die eine Pflanzenart sich nach Aufsen entwickelt, blüht und Samen trägt, sammelt eine zweite und dritte abwärts die Bedingungen eines gleichen zukünftigen Gedeihens; die eine scheint zu verschwinden und einer zweiten und dritten Platz zu machen, bis auch für sie die Bedingungen einer vollkommenen Entwickelung wiedergekehrt sind.

Die Holzpflanzen wachsen und entwickeln sich in ganz ähnlicher Weise wie die Spargelpflanze, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sie am Ende ihrer Vegetationsperiode ihren Stamm nicht verlieren. Ein Eichstämmchen von 1½ Fufs Höhe zeigte eine Wurzel von über 3 Fufs Länge. Der Stamm selbst dient mit der Wurzel als Magazin für den zur vollen Wiederherstellung aller äufseren Organe der Ernährung im künftigen Jahre aufgespeicherten Bildungsstoff. Abgehauene Stämme von Linden, Erlen oder Weiden, wenn sie an schattigen und feuchten Orten liegen, schlagen häufig nach Jahren noch aus und treiben viele fufslange mit Blättern besetzte Zweige.

In den Pausen, welche im Samentragen der Waldbäume eintreten, verhalten sie sich ähnlich wie die gröfste Anzahl der perennirenden Gewächse, die, auf einem kargen Boden wachsend, die zur Fruchtbildung nothwendigen Bedingungen nur in mehrjährigen Fristen anzusammeln vermögen (Sendtner, Ratzeburg).

Der Verlust an unorganischen Nahrungsstoffen, den die Laubhölzer durch das Abwerfen der Blätter erleiden, ist gering. Wenn die Blätter ihre volle Ausbildung erreicht

haben, so füllen sich die Rindenzellen mit einer reichlichen Menge von Stärkmehl an, während dieses aus den Zellen des Blattstielwulstes völlig verschwindet (H. Mohl). Schon geraume Zeit vor dem Abfallen der Blätter tritt eine beträchtliche Abnahme ihrer Saftfülle ein, während die Rinde der Zweige um diese Zeit oft auffallend von Saft strotzt (H. Mohl). In Uebereinstimmung hiermit zeigt die Analyse der Asche der Blätter, dafs der Alkali- und Phosphorsäuregehalt unmittelbar vor dem Abfallen abnimmt; die abgefallenen Blätter enthalten, auf die Blättermasse berechnet, so geringe Mengen davon, dafs sich die Schädlichkeit des Waldstreurechens durch ihre Hinwegnahme kaum erklären läfst.

Eine ähnliche Rückleitung der Assimilationsproducte scheint bei den Gräsern stattzuhaben; wenn durch die steigende Hitze des Sommers die Blätter abwelken, so zeigt die chemische Analyse in den gelbgewordenen Blättern kaum noch Spuren von Stickstoff, von phosphorsauren Salzen und Alkalien an, so wie dann der Instinct der Thiere jede Art von abgefallenen Blättern als Nahrungsmittel verschmäht.

In der ein- und zweijährigen Pflanze geht die organische Arbeit in der Samen- und Fruchterzeugung auf, mit welcher die Thätigkeit der Wurzel ihr Ende erreicht; die Samenerzeugung ist bei den dauernden eine mehr zufällige Bedingung ihres Fortbestehens.

Die zweijährige Pflanze kann mehr Zeit als die einjährige auf die Ansammlung des nothwendigen Materials für die Samen- und Früchtebildung und damit für den Abschlufs ihres Lebens verwenden, aber die Periode, in welcher diefs geschieht, hängt von zufälligen Witterungsverhältnissen und von der Beschaffenheit des Bodens ab.

Das einjährige Gewächs bildet sich in seinen Theilen gleichmäfsig aus; die täglich aufgenommene Nahrung wird zur Vergröfserung der ober- und unterirdischen Organe

verwendet, die in eben der Zeit mehr aufnehmen, als ihre aufsaugende Oberfläche sich vergröfsert hat. Mit ihrem Wachsen vermehren sich die in der Pflanze selbst liegenden Bedingungen zum Wachsen, welche in eben dem Verhältnisse sich wirksam zeigen, als die äufseren Bedingungen günstig sind.

Die Entwickelung des zweijährigen Wurzelgewächses zerfällt deutlich in drei Perioden; in der ersten bilden sich vorzugsweise die Blätter, in der zweiten die Wurzeln aus, in denen sich die zur Entwickelung der Blüthe und Frucht in der dritten Periode dienenden Stoffe anhäufen.

Die Untersuchung der Turnipsrübe von Anderson in den verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung giebt ein anschauliches Bild der ungleichen Richtungen der Thätigkeit eines zweijährigen Gewächses (Journal of agric. and transactions of the highland soc., Nr. 68 und Nr. 69, new series).

Diese Versuche erstreckten sich auf die Bestimmung der Pflanzenmasse der auf einem Acre Feld gewachsenen Rübenpflanzen. Sie wurden in vier Wachsthumszeiten oder Stadien geerntet, die ersten am 7. Juli, dann am 11. August, 1. September und 5. October; die folgende Tabelle enthält das Gewicht der Blätter und Wurzeln in Pfunden, auf 1 Acre berechnet, am Ende der verschiedenen Stadien.

	Blätter	Gewicht der geernteten Wurzeln
I. Ernte in 32 Tagen	219	7,2 Pfd.
II. „ „ 67 „	12793	2762 „
III. „ „ 87 „	19200	14400 „
IV. „ „ 122 „	11208	36792 „

Diese Verhältnisse der erzeugten Blätter- und Wurzelmasse zeigen, dafs in der ersten Hälfte der Vegetationszeit (67 Tage) die organische Arbeit in der Rübenpflanze vorzugsweise auf die Herstellung und Ausbildung der äufseren Organe gerichtet ist.

Vom 7. Juli an bis zum 11. August nehmen die Pflanzen in 35 Tagen um 12574 Pfund Blätter und 2755 Pfund Wurzeln zu, oder tägliche Zunahme :

Blätter	Wurzeln
359 Pfund	718 Pfund.

In diesem Stadium war die Blattbildung in dem Verhältnifs vorherrschend, dafs von 11 Gewichttheilen der aufgenommenen Nahrung 9 Gewichttheile in die Form von Blättern und nur 2 Gewichttheile in die Form von Wurzeln verwandelt wurden.

Ein ganz anderes Verhältnifs zeigt sich in dem dritten Stadium, in welchem das Gewicht der Blätter sich in 20 Tagen um 6507 Pfund, das der Wurzeln um 11638 Pfund vermehrt hatte, oder :

	Blätter	Wurzeln
Tägliche Zunahme :	325 Pfund	582 Pfund.

In diesem dritten Stadium nehmen die Pflanzen etwas mehr wie doppelt so viel Nahrung auf, als an einem Tage des vorangegangenen Stadiums, und es mufs diese steigende Zunahme im Verhältnifs stehen zu der täglich sich vergröfsernden Wurzel- und Blattoberfläche, aber die aufgenommene Nahrung vertheilte sich in der Pflanze in ganz anderer Weise. Von 25 Gewichttheilen der aufgenommenen und verarbeiteten Nahrung blieben nur 9 Gewichttheile in den Blättern, die übrigen 16 Gewichttheile dienten zur Vergröfserung der Wurzelmasse.

In eben dem Grade, als die Blätter der Grenze ihrer Entwickelung sich näherten, nahm ihr Vermögen ab, die übergegangene Nahrung zu ihrem weiteren Aufbau zu verwenden, und sie lagerte sich, in Bildungsstoffe verwandelt, in den Wurzeln ab. Die nämlichen Nahrungsstoffe, die, so lange die Blättermasse zunahm, zu Blättern wurden, wurden jetzt zu Wurzelbestandtheilen.

Dieses Wandern der Blätterbestandtheile und ihr Ueber-

gang in Wurzelbestandtheile scheint sich in dem vierten Stadium am deutlichsten zu zeigen. Das Totalgewicht der Blätter, welches am 1. September noch 19200 Pfund betrug, verminderte sich um 7992 Pfund oder in 35 Tagen täglich um 228 Pfund, oder von 34 Blättern starben 10 ab, während die Wurzeln im Ganzen um 22392 Pfund oder täglich um 640 Pfund, also mehr noch als an einem Tage der vorhergegangenen Wachsthumszeit, zunahmen.

Mit der Temperatur und dem einwirkenden Sonnenlicht im vorschreitenden Herbste nahm offenbar die organische Thätigkeit der Blätter ab, und etwas mehr als ein Drittel des ganzen Vorrathes des darin angehäuften Bildungsmaterials wanderte in den Wurzelstock und häufte sich darin für eine künftige Verwendung an.

Vergleicht man die tägliche Einnahme an Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Kochsalz und Schwefelsäure in den letzten 90 Tagen der auf 1 Acre Feld wachsenden Rübenpflanzen, so ergiebt sich aus Anderson's Versuchen, dafs sie aufgenommen haben an jedem Tag :

Einnahme der ganzen Pflanze an einem Tag :

	der zweiten	der dritten	der vierten Wachsthumszeit
Pflanzenmasse	437	907	417 Pfunde.
Stickstoff	1,15	0,695	1,21
Phosphorsäure	0,924	1,10	1,25
Kali . .	1,41	4,04	3,07
Schwefelsäure	1,12	1,57	1,52
Kochsalz	0,84	1,98	1,11

Tägliche Zunahme der Wurzeln in der vierten Wachsthumszeit :

	Phosphorsäure	Kali	Schwefelsäure	Kochsalz
Vom Boden geliefert	1,25	3,07	1,57	1,10
Von den Blättern geliefert	0,41	1,56	0,51	0,53
	1,66	4,63	2,08	1,63.

Diese Zahlen ergeben, dafs die Menge Phosphorsäure, welche täglich von den auf einem Acre Feld wachsenden

Rübenpflanzen aufgenommen wird, vom Anfang der zweiten bis zum Ende der vierten Wachsthumszeit, in 90 Tagen von 0,921 auf 1,25 Pfund per Tag steigt, von einem Tag zum andern macht diefs den geringen Unterschied von 0,0037 Pfund aus.

Anderson vermuthet, dafs seine Stickstoffbestimmung der Blätter in dem dritten Stadium mit einem Fehler behaftet und zu niedrig ausgefallen sei. Nimmt man die Stickstoffmenge in den beiden letzten Stadien zusammen (55 Tage), so kommen auf den Tag 1,12 Pfund Stickstoff oder nahe eben so viel als auf einen Tag der vorhergehenden Wachsthumszeit.

Die Menge des Kali's stieg vom 11. August bis 1. September in etwas gröfserem Verhältnisse als die erzeugte Pflanzenmasse; vom 1. September bis 5. October war die Zunahme der Wurzeln nahe doppelt so grofs als in der vorhergehenden Wachsthumszeit; allein es fand ein Wandern der Kaliverbindungen aus den Blättern nach den Wurzeln hin statt. Man bemerkt deutlich, dafs die Zunahme an Kali mit der Bildung des Zuckers und der anderen stickstofffreien Bestandtheile der Wurzeln in einer gewissen Beziehung steht, ohne aber dafs sich ein bestimmtes Verhältnifs ergiebt. Die Aufnahme an Schwefelsäure stieg gleichmäfsig in den drei letzten Stadien, die des Kochsalzes fand in der dritten in einem etwas gröfseren Verhältnifs statt, als in der zweiten und vierten Wachsthumszeit.

Ohne die Rolle, welche diese verschiedenen Mineralstoffe, sowie der Kalk, die Bittererde und das Eisen in dem Vegetationsprocefs spielen, näher bezeichnen zu wollen, bemerkt man deutlich, dafs die Aufnahme derselben, das Kali ausgenommen, von Tag zu Tag sehr gleichmäfsig war und jeden folgenden Tag etwas mehr als den vorhergehenden betrug, entsprechend der täglich bis zum vierten Stadium sich ver-

grösfsernden, Nahrung aufnehmenden Oberfläche. Die schwächste Zunahme zeigt die Phosphorsäure und der Stickstoff, beide sind für die in der Rübenpflanze vor sich gehenden Bildungsprocesse gleich nothwendig gewesen und dienten offenbar zur Vermittelung einer mächtigeren Thätigkeit, deren Wirkung in der Erzeugung und Vermehrung der stickstofffreien Bestandtheile offenbar ist.

Wenn man die Menge der aufgenommenen Mineralsubstanzen als einen Mafsstab ihrer Bedeutung für die in der Pflanze vor sich gehende organische Arbeit ansieht, so wird man der Schwefelsäure und dem Kochsalze eine gleiche Wichtigkeit wie den anderen zuerkennen müssen.

Betrachtet man die Mengen der Mineralbestandtheile, welche die verschiedenen Pflanzentheile in verschiedenen Zeiten aufgenommen haben, so ergeben sich die ungleichsten Verhältnisse. In dem zweiten Stadium wurden in 35 Tagen im Ganzen 49,29 Pfund Kali aufgenommen, von welchen 8,02 Pfund oder ein Sechstel in den Wurzeln und 41,27 Pfund in den Blättern sich befanden. Das Gewicht der erzeugten Blättermasse stand zu dem der Wurzelmasse nahe in demselben Verhältnisse, d. h. die erstere betrug beinahe fünfmal mehr als die andere.

In dem dritten Stadium überwog die gebildete Wurzelmasse die der Blätter und es blieben von den 80 Pfunden des aufgenommenen Kali's 34 Pfund oder $^1/_3$ in den Wurzeln; in ganz ähnlicher Weise verhielten sich die Phosphorsäure, das Kali und die anderen Mineralbestandtheile, sie vertheilten sich je nach dem Wachsthum und der Zunahme der Masse der ober- und unterirdischen Organe der Rübenpflanze, die in den verschiedenen Perioden ebenfalls ungleich ist.

Betrachtet man die Zunahme der Blätter und Wurzeln an Mineralsubstanzen für sich, ohne Rücksicht auf die Menge derselben, welche die ganze Pflanze empfängt, so erscheint

sie sprungweise und höchst ungleichförmig. Jeden Tag empfängt die Pflanze sehr nahe dieselbe Quantität Phosphorsäure, Stickstoff, Kochsalz, Schwefelsäure, die sich in den verschiedenen Theilen der Pflanze, den Blättern oder Wurzeln, in welchen sie ihre Verwendung finden, vertheilen Der Hauptunterschied in der Aufnahme ist bei dem Kali bemerklich, dessen Menge in dem dritten Stadium aufser allem Verhältnisse mehr als die der anderen Mineralbestandtheile zugenommen hat.

In der Pflanze erzeugt der chemische Procefs aus dem Rohmaterial, aus der Kohlensäure, dem Wasser, Ammoniak, Phosphorsäure, Schwefelsäure unter Mitwirkung der Alkalien und Erden u. s. w. höchst wahrscheinlich nur eine stickstoff- und schwefelhaltige, der Albumingruppe, und nur eine stickstofffreie, der Gruppe der Kohlenhydrate angehörende Substanz; die erstere behält ihren Character während der Dauer der Vegetation, während die stickstofffreie zu einem geschmacklosen gummiartigen Körper, oder zu Cellulose, oder zu Zucker, und je nach der vorwiegenden organischen Thätigkeit in den ober- oder unterirdischen Organen zu einem Blatt- oder Wurzelbestandtheile wird.

Wenn die Phosphorsäure in Beziehung steht zu der Erzeugung der stickstoffhaltigen Bestandtheile, so mufs der Boden in seinen Theilen an beiden Stoffen bestimmte Verhältnisse enthalten, und es müssen bei der Rübe die oberen Schichten nothwendig weit reicher als die tieferen an Phosphaten sein. Denn in der ersten Hälfte der Vegetationszeit ist die Wurzelverzweigung weit geringer als später und die Wurzel ist mit einem kleineren Volum Erde in Berührung als später, und wenn sie daraus eben so viel Nahrung empfangen soll, als aus dem gröfseren, so mufs das erstere in eben dem Verhältnifs mehr davon enthalten, als die aufsaugende Wurzeloberfläche kleiner ist.

Die Asche aller Pflanzen, in deren Organismus sich grofse Mengen Stärkmehl, Gummi und Zucker erzeugen, zeichnet sich vor anderen Pflanzenaschen durch einen überwiegenden Gehalt von Kali aus, und wenn das Kali in dem Safte der Rübenpflanze zur Vermittelung der Bildung des Zuckers und ihrer anderen stickstofffreien Bestandtheile nothwendig war, so erklärt sich die gleichzeitige Zunahme in der dritten und vierten Wachsthumszeit, in welcher die Bildung der stickstofffreien Wurzelbestandtheile in einem gröfseren Verhältnisse statthatte, als in den früheren Perioden.

Dafs die Erzeugung der verbrennlichen Bestandtheile, die Ueberführung der Kohlensäure und des Ammoniaks in stickstofffreie und stickstoffhaltige Stoffe in einem ganz bestimmten Verhältnisse der Abhängigkeit zu den unverbrennlichen Stoffen, welche wir in der Asche finden, stehe, diefs ist eine Ansicht, die eines besonderen Beweises nicht mehr bedarf, aber diese Abhängigkeit ist gegenseitig; wenn man sagt, dafs sich darum mehr stickstoffhaltige oder stickstofffreie Producte bilden, *weil* die Pflanze mehr Phosphorsäure oder mehr Kali aufgenommen hat, so ist diefs eben so richtig, als die Behauptung, dafs die Pflanze darum mehr Phosphorsäure oder Kali aufnimmt, weil sich die anderen Bedingungen zur Erzeugung stickstoffhaltiger oder stickstofffreier Stoffe vereinigt in ihrem Organismus vorfinden.

Für ein Maximum der Vergröfserung der Pflanze mufs der Boden zu jeder Zeit die ganze Quantität von einem jeden Bodenbestandtheile in aufnehmbarer Form darbieten, so wie auf der anderen Seite die cosmischen Bedingungen, Wärme, Feuchtigkeit und Sonnenlicht zusammenwirken müssen, um die aufgenommenen Stoffe in Pflanzengebilde umzuwandeln. Wenn die aus dem Boden in die Pflanze übergegangenen Stoffe keine Verwendung finden, so werden keine mehr von aufsen aufgenommen werden, bei ungünstiger Witterung

wächst die Pflanze nicht; sie wächst ebenfalls nicht, wenn die äufseren Bedingungen günstig sind, während es im Boden an den Stoffen fehlt, die sie wirksam machen.

In der zweiten Hälfte ihrer Entwickelungszeit, in welcher die Wurzeln der Rübenpflanze durch die Ackerkrume hindurch tief in den Untergrund gedrungen sind, nehmen diese mehr Kali auf, als in der vorangegangenen Zeit, und wenn wir uns denken, dafs die aufsaugenden Wurzelspitzen der Rübe eine Bodenschicht erreichen, welche ärmer an Kali als die obere, oder nicht reich genug an Kali ist, um täglich eben so viel abgeben zu können, als die Pflanze aufzunehmen fähig ist, so wird die Pflanze in der ersten Zeit üppig zu gedeihen scheinen, aber die Aussicht auf eine gute Ernte ist dennoch gering, wenn die Zufuhr des Rohmaterials fortwährend abnimmt, anstatt mit den Werkzeugen seiner Verarbeitung zu wachsen.

In dem Haushalte der Rübenpflanze nimmt die Wurzel in dem letzten Monate ihrer Vegetation nahe die Hälfte aller beweglichen Bestandtheile der Blätter in sich auf und diese stellt mit dem Abschlusse ihrer Vegetation im ersten Jahre ein Magazin von Bildungsstoffen für eine spätere Verwendung dar.

Im Frühling des darauf folgenden Jahres schofst die Wurzel und treibt eine schwache Blätterkrone und einen mehrere Fufs hohen Blüthenstengel, und mit der Entwickelung des Samens stirbt die Pflanze ab. Die Hauptmasse der in der Wurzel aufgespeicherten Nahrung wird im zweiten Jahr oder in der dritten Periode in einer ganz anderen Richtung verbraucht, ohne dafs der Boden aufser der Zufuhr von Wasser einen besonderen Theil an diesem neuen Lebensacte zu nehmen scheint.

Bei allen monokarpischen Gewächsen, d. h. solchen, welche nur einmal blühen und Samen tragen, lassen sich, wie bei

der Rübenpflanze, bestimmte Lebensabschnitte in der Richtung der organischen Thätigkeit unterscheiden. In der ersten erzeugt die Pflanze die Bildungsstoffe für die darauf folgende, in dieser für die Arbeit im letzten Lebensacte; aber nicht immer häufen sich diese Stoffe, wie bei der Rübe, in der Wurzel an, bei der Sagopalme füllt sich der Stamm, bei der Aloe (Agave) sammeln sie sich in den dicken fleischigen Blättern an. Die Samenerzeugung ist bei vielen dieser Gewächse weit weniger von einer Zeitperiode als von dem in der vorangegangenen Zeit angesammelten Vorrath von Bildungsstoffen abhängig; durch günstige klimatische oder Witterungsverhältnisse wird sie verkürzt, durch ungünstige hinausgerückt.

Die sogenannten Sommerpflanzen sind monokarpische Gewächse, welche in wenigen Monaten die zur Samenerzeugung nöthigen Bedingungen zu sammeln vermögen; die Haferpflanze entwickelt sich und trägt reifen Samen in 90 Tagen, die Turnipsrübe erst im zweiten Jahre, die Sagopalme in 16 bis 18 Jahren, die Aloe in 30 bis 40, oft erst in 100 Jahren.

Bei vielen perennirenden Gewächsen stirbt jährlich die äufsere Pflanze ab, während die Wurzel sich erhält, bei den monokarpischen stirbt mit der Samenerzeugung die Wurzel ab; bei diesen ist die Samenerzeugung eine nothwendige, bei den perennirenden mehr eine zufällige Bedingung ihres Fortbestehens.

Die Oekonomie der Pflanzen wird geregelt durch Gesetze, die sich in den eigenthümlichen Fähigkeiten gewisser Organe äufsern, Nahrungsstoffe für eine künftige Verwendung anzuhäufen, so dafs alle die äufseren Ursachen, welche ihre Entwickelung zu hindern scheinen, am Ende dazu beitragen, um ihr Fortbestehen, d. h. ihre Fortpflanzung, zu sichern.

Der Wurzelinhalt der perennirenden Gräser und der Spargelpflanze verhält sich in den verschiedenen Perioden des Lebens dieser Pflanzen wie der Mehlkörper des Getreidesamens, mit dem Unterschiede jedoch, dafs der Balg nicht wie bei der Keimung desselben leer wird, sondern sich immer wieder füllt und an Umfang zunimmt. Die perennirende Pflanze empfängt im Ganzen immer mehr als sie ausgiebt, die monokarpische Pflanze giebt bei der Fruchtbildung ihren ganzen Vorrath aus.

Aus dem Verhalten der Rübenpflanze im Herbste, in welchem sich die Wurzelstöcke auf Kosten der Blätterbestandtheile vergröfsern, läfst sich leicht der Einflufs des Blattens verstehen; wenn der Pflanze im August einige Blätter genommen werden, hat diefs nur einen geringen Einflufs auf den Ertrag an Wurzeln, während das Blatten am Ende September die Wurzelernte auf das Stärkste beeinträchtigt. Metzler, der hierüber genaue vergleichende Versuche angestellt hat, fand, dafs durch ein frühes Blatten der Rübenertrag um 7 pC., durch ein spätes oder ein zweimaliges Blatten um 36 pC. sich verminderte.

Wenn man im ersten Jahre, anstatt die Rübenpflanzen zur Erntezeit von dem Felde zu entfernen, nur die Blattkrone abgeschnitten und die Wurzeln in dem Felde gelassen und untergepflügt hätte, so würde das Feld im Ganzen an Bodenbestandtheilen verloren haben, aber der gröfste Theil derselben würde dennoch durch die Wurzel dem Boden erhalten worden sein. Ein anderes Verhältnifs würde sich hingegen herausstellen, wenn man am Ende des zweiten Vegetationsjahres den Kopf der Rübe abgeschnitten und den Stengel mit dem Samen hinweggenommen hätte; während am Ende des ersten Jahres der Wurzelstock den überwiegend gröfseren Theil der stickstoffhaltigen sowie der unverbrennlichen Bestandtheile noch enthalten hatte, die im Boden blieben,

waren eben diese Stoffe im zweiten Jahre in den oberirdischen Theil der Pflanze gewandert und zur Bildung des Stengels und des Samens verbraucht worden, und es mufste durch ihre Hinwegnahme der Boden ärmer werden, auch wenn man demselben die noch vorhandene Wurzel gelassen hätte. Vor dem Sprossen und der Blüthe war die Wurzel reich an Bodenbestandtheilen, nach der Samenbildung ist sie daran erschöpft; bleibt die Wurzel vor der Blüthe in der Erde, so behält der Boden den überwiegend gröfsten Theil von den Nahrstoffen, die er an die Pflanze abgegeben hat, nach der Blüthe und Samenbildung hingegen bleibt in dem Wurzelstocke nur ein kleiner Rest zurück, der Boden erscheint erschöpft. In dem eben angedeuteten Verhalten der Rübenpflanze spiegelt sich das der Halmgewächse ab; wenn sie vor der Blüthe abgeschnitten werden, so bleibt in der Wurzel ein grofser Theil der angesammelten Nährstoffe zurück, die der Boden natürlich verliert, wenn die oberirdische Pflanze nach der Samenreife geerntet worden.

Die über den Tabaksbau vorliegenden Erfahrungen geben über die Vorgänge in der Entwickelung einer jährigen Blattpflanze Aufschlufs.

Die Tabakspflanze entwickelt sich in ihren ober- und unterirdischen Theilen äufserst gleichmäfsig; die Wurzel gewinnt in eben dem Mafse an Ausdehnung, als der Stengel sich verlängert und die Blätter in ihrer Anzahl und Umfang sich vermehren; man bemerkt keine sprungweise Aenderung in der Richtung der organischen Thätigkeit, kein Schossen, sondern eine stetig fortschreitende Aufeinanderfolge ihrer Lebenserscheinungen. Während die Spitze des Stengels schon reife Samen trägt und die unteren Blätter abgestorben sind, entwickeln die Seitenäste der Pflanze oft noch Blüthenknospen, deren Samen weit später reift.

Die Tabakspflanze ist dadurch bemerkenswerth, dafs in ihrem Organismus zwei Stickstoffverbindungen erzeugt werden, von denen die eine, das Nicotin, schwefel- und sauerstofffrei, die andere, das Albumin, identisch mit den schwefel- und sauerstoffhaltigen Bestandtheilen der Nährpflanzen ist.

Der Handelswerth der Blätter steht im umgekehrten Verhältnifs zu ihrem Gehalte an Albumin, und es wird diejenige Tabakssorte von den Rauchern am meisten geschätzt, welche die kleinste Menge Albumin enthält; das Albumin verbreitet nämlich beim Brennen der trockenen Blätter, indem es sich verkohlt, einen höchst unangenehmen Horngeruch. Die an Albumin reichen Blätter enthalten in der Regel mehr Nicotin, als die an Albumin armen, sie geben die stärksten Tabake, so dafs manche derselben ungemischt nicht geraucht werden können.

Die in Frankreich und Deutschland gebauten Tabaksblätter werden entweder zu Rauchtabak oder Schnupftabak verarbeitet, für die Fabrikation der Schnupftabake zieht man die an Albumin (und Nicotin) reichen den daran ärmeren vor. Man unterwirft sie zu diesem Zwecke entweder schon in der Form von Blättern oder gemahlen einer Art von Gährung, welche ziemlich rasch und unter Erhitzung eintritt, wenn sie mit Wasser feucht erhalten werden. Durch die Fäulnifs des Albumins entsteht eine beträchtliche Menge Ammoniak, welches ein Hauptbestandtheil des deutschen Schnupftabaks ist, den die deutschen Fabrikanten, dem Geschmack der Consumenten entsprechend, durch Befeuchtung mit kohlensaurem oder Aetzammoniak noch vermehren.

Auch die Rauchtabake gewinnen an Qualität durch einen schwachen Gährungsprocefs der Blätter, wodurch der Albumingehalt vermindert wird.

Nach diesen Vorbemerkungen wird man die verschiedenen Methoden des Tabaksbaues verständlich finden.

Die Gröfse des Blattes in Länge und Breite, die lichte oder dunkle Farbe, die Höhe des Stengels, der reiche Ertrag und der Reichthum an Albumin und Nicotin hängt sehr wesentlich von der Düngung ab.

Die Pflanze gedeiht auf einem milden, sandigen, humosen Lehm- oder Mergelboden in Europa am besten; der auf Neubruch, auf schwerem Thonboden gebaute, mit Knochenmehl, Horn und Klauenabfällen, Blut, Borsten, Menschenexcrementen, Oelkuchenmehl und Jauche gedüngte Boden erzeugt die stärksten (albumin- und nicotinreichsten) Tabake.

In Havanna wird der Tabak auf Neubrüchen, auf abgeholzten Waldflächen, welche häufig, wie in Virginien, vorher gebrannt werden, gebaut; die besten Qualitäten (an Albumin ärmsten) liefert das dritte Jahr des Anbaues.

Hieraus scheint hervorzugehen, dafs thierischer oder stickstoffreicher (ammoniakreicher) Dünger die Erzeugung der stickstoffhaltigen Bestandtheile befördert; der Boden hingegen, welcher arm an Ammoniak ist und wahrscheinlich den Stickstoff in der Form von Salpetersäure enthält, liefert Blätter von geringem Albumin- und Nicotingehalt. Der an Alkali reiche Kuhdünger liefert einen milden, der Pferdedünger einen starken Tabak.

Die Wirkung des Umsetzens der im Mistbeete gezogenen Pflanzen auf das Feld ist bei der Tabakspflanze in die Augen fallend. Die Pflanze verhält sich beim Anwurzeln in dem neuen Boden wie der Same beim Keimungsprocefs, dessen erste Aeufserung in der Entwickelung von Wurzelfasern besteht; die bereits gebildeten Blätter sterben beim Umsetzen ab und ihre beweglichen Bestandtheile sowie der in den Wurzeln vorhandene Vorrath an Bildungsmaterial wird zur Erzeugung von zahlreichen Seitenwürzelchen verwendet; ein zweites Umsetzen wirkt in Beziehung auf die Vermehrung der unterirdischen Aufsaugungsorgane noch günstiger ein.

Da die ganze Richtung der organischen Arbeit bei den Sommerpflanzen der Samenbildung zugewendet ist und diese die Stoffe verzehrt, welche die Wurzeln und Blätter arbeitsfähig machen, so bricht der Tabakspflanzer, nachdem die Pflanze 6 bis 10 Blätter getrieben hat, das Herz des Mittelstengels aus, an welchem sich die Blüthen und Samenköpfe ansetzen. Der Krone beraubt, wendet sich jetzt die organische Arbeit den zwischen Blättern und Stengel sich entwickelnden Knospen zu, welche Seitenzweige, sogenannte Geizen bilden; mit diesen verfährt man, wie mit dem Hauptstamme, sie werden ausgebrochen oder einfach geknickt, indem man sie einigemal umdreht. Die fortdauernd nacherzeugten Bildungsstoffe werden dadurch in den Blättern zurückgehalten, die an Umfang und Masse zu- und an Wassergehalt abnehmen. Gegen die Mitte Septembers verlieren die Blätter ihre grüne Farbe, sie bekommen gelbliche Flecken, was ihnen ein marmorirtes Aussehen giebt, und werden pergamentartig; sie fühlen sich trocken an, werden schlaff, neigen sich mit den Spitzen zur Erde, bei völliger Reife sind sie klebrig und zähe und lösen sich leicht vom Stengel ab.

Diese Behandlung ändert sich je nach den Tabaksvarietäten und Ländern auf die mannichfaltigste Weise. Den sogenannten common english tabacco, Brasilientabak, Bauerntabak, welcher besonders reich an Nicotin ist, lassen die Pflanzer häufig in Samen schiefsen, wodurch eine Theilung der stickstoffhaltigen Stoffe eintritt, von welchen das Albumin die Blätter verläfst und sich in den Samen ablagert.

In den jungen Trieben, Knospen, überhaupt in allen Orten, in welchen die Zellenbildung in der Pflanze am lebhaftesten ist, häufen sich die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile (Albumin) an, und so sind denn die jüngeren Blätter immer reicher, die älteren immer ärmer an diesen Stoffen; die dem Boden zunächst stehenden ältesten Blätter

(Sandblätter) geben einen milderen, die höheren einen stärkeren Tabak. Bei Varietäten, die an sich nicht besonders reich an Nicotin und Albumin sind, haben die Sandblätter einen viel geringeren Werth, als die oberen. Unter einem milden Tabak versteht man immer einen an narcotischen Bestandtheilen armen Tabak.

Das Verfahren des europäischen Pflanzers, der seine Felder mit thierischem Dünger überreichlich düngt, ist dem des amerikanischen Pflanzers, der seine Pflanzen auf einem nie gedüngten Felde zieht, geradezu entgegengesetzt; der eine sucht die narcotischen und schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Blätter zu vermindern oder zu verdünnen, der andere zu concentriren; darum bricht der amerikanische Pflanzer die unteren Blätter im Zustande ihrer vollsten Thätigkeit, sobald die Pflanze ihr halbes Wachsthum erreicht hat, der europäische legt auf die vollen und ausgebildeten oberen den höchsten Werth.

Da die Tabakspflanzen, wie alle jährigen Gewächse, ihren ganzen Vorrath an Bildungstoffen erst in der Samenreife abgeben, so stirbt der Stengel nach dem Verlust der Blätter noch nicht ab, sondern die in ihm und in den Wurzeln noch vorhandenen Stoffe bewirken, dafs derselbe neue Sprossen und häufig noch, wiewohl kleine Blätter treibt. In West-Indien, Maryland, Virginien werden die Stöcke vor dem Brechen der Blätter unmittelbar über dem Boden eingehauen, so dafs sie sich, ohne von dem Wurzelstamm getrennt zu sein, umlehnen. Bei warmer Witterung verdunstet das Wasser in den Blättern und es findet eine Bewegung des Saftes aus den Stengeln und Wurzeln nach den Blättern hin statt, in denen er sich beim Abwelken concentrirt. In der Rheinpfalz haben die Tabakspflanzer wahrgenommen, dafs man einen edleren, an Albumin und Nicotin ärmeren Tabak erzielt, wenn der Stengel, anstatt die Blätter auf dem Felde zu

brechen, mitsammt den Blättern über dem Boden abgehauen und die Spitze desselben abwärts gerichtet zum Trocknen aufgehängt wird; der Stengel vegetirt alsdann noch einige Zeit fort, es entwickeln sich kleine Zweige, die sich allmälig nach aufwärts richten und Blüthenknospen treiben, in denen sich die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile aus den Blättern anhäufen, die in eben dem Verhältnifs daran ärmer und darum veredelt werden.

Unter den Pflanzen, die ihres Samens wegen cultivirt werden, nimmt der Weizen die vorzüglichste Stelle ein.

Das Winterkorn ist in seiner Entwickelung den zweijährigen Gewächsen aufserordentlich ähnlich. Bei der zweijährigen Rübenpflanze nimmt man wahr, dafs sich mit den ersten Blättern eine entsprechende Anzahl von Wurzelfasern erzeugt und nach der Ausbildung der Blattkrone eine mächtige Vermehrung und Vergröfserung der Wurzelmasse beginnt, auf welche sodann das Schossen eines Blüthen- und Samenstengels folgt.

Nach der Einsaat des Wintergetreides entwickelt die junge Pflanze sehr bald die ersten Blätter, die sich während des Winters und der ersten Frühlingsmonate zu einem Blätterbüschel vermehren; scheinbar scheint ihre Vegetation Wochen oder Monate lang still zu stehen. Mit dem Eintreten der warmen Witterung treibt die Pflanze einen mehrere Fufs hohen, weichen, mit Blättern besetzten Stengel, der an seiner Spitze eine mit Blüthenknospen besetzte Aehre trägt, in der sich nach Vollendung der Blüthe die Samen ausbilden; mit der Entwickelung der Samen werden die Blätter von unten nach oben hin gelb und sterben mit dem Stengel während der Samenreife ab.

Man kann wohl nicht daran zweifeln, dafs während des scheinbaren Stillstandes des Wachsthums der Pflanze vor dem Schossen die oberen und unterirdischen Organe unausgesetzt

sich in Thätigkeit befinden; es wird fortwährend Nahrung aufgenommen, die aber nur zum Theil zur Vermehrung der Blättermasse und nicht zur Stengelbildung verwendet wurde. Wir haben darum allen Grund zu glauben, dafs der bei weitem gröfste Theil der in dieser Zeit in den Blättern erzeugten Bildungsstoffe in die Wurzel überging, und dafs dieser Vorrath später zur Bildung des Halms verwendet wurde; beim Eintreten der höheren Temperatur erhöhen sich alle Thätigkeiten der Getreidepflanzen, die Menge der täglich aufgenommenen und verarbeiteten Nahrung wächst mit dem Umfang der Apparate zur Aufnahme und Verarbeitung; im Frühling sterben von den älteren Blättern und von den Wurzelfasern manche in den durch sie erschöpften Bodentheilen ab, an den Wurzelköpfen bilden sich neue Knospen und mit jeder Knospe neue Würzelchen, bis die Stengelglieder eine gewisse Länge erreicht haben. Von da an bis zum Abschlufs der Vegetation wird der aufgenommene sowohl wie der in den Blättern, Stengeln und der Wurzel bewegliche Theil der gebildeten Stoffe zur Blüthe und Samenbildung verbraucht.

Die Beobachtungen Schubert's zeigen, dafs die Wurzeln der Halmgewächse in der ersten Entwickelungszeit weit mehr an Masse gewinnen, als die Blätter; bei Roggenpflanzen, welche sechs Wochen nach der Aussaat Blätter von fünf Zoll Länge getrieben hatten, fanden sich Wurzeln von zwei Fufs Länge.

Der Wurzelentwickelung entspricht die Halmbildung und das Bestockungsvermögen; an Roggenpflanzen mit 3 bis 4 Fufs langen Wurzeln fand Schubert 11 Seitenspröfslinge, an anderen mit $1^3/_4$ bis $2^1/_4$ Fufs langen Wurzeln nur ein bis zwei, und an Pflanzen, deren Wurzeln nicht länger als $1^1/_2$ Fufs waren, gar keine Seitenspröfslinge.

Zu einem kräftigen Gedeihen des Wintergetreides gehört wesentlich, dafs durch den Einflufs der Temperatur während

der kalten und kühlen Monate der Thätigkeit der äufseren Organe eine gewisse Grenze gesetzt wird, ohne sie zu unterdrücken; am günstigsten für die spätere Entwickelungszeit ist, wenn die Temperatur der Luft niedrig und zwar etwas niedriger wie die des Bodens ist; die äufsere Pflanze mufs eine Anzahl von Monaten in ihrer Entwickelung zurückgehalten werden.

Ein sehr milder Herbst oder Winter wirkt defshalb auf die künftige Ernte schädlich ein; die höhere Temperatur begünstigt alsdann die Entwickelung des Haupthalmes, welcher dünn aufschiefst und die Nahrung verbraucht, die zur Bildung von Knospen und neuen Wurzeln oder zur Vermehrung des Wurzelvorrathes gedient haben würde. Die schwächer entwickelte Wurzel führt alsdann im Frühling der Pflanze weniger Nahrung zu, indem sie im Verhältnifs zu ihrer aufsaugenden Oberfläche und zu ihrem geringeren Vorrathe weniger aufnimmt und ausgiebt, und sie behauptet in den darauf folgenden Wachsthumsperioden ihren schwachen Character. Durch das Abweiden oder Abschneiden dieser schwachbestockten und bewurzelten Pflanzen sucht der Landwirth diesem Nachtheile zu begegnen; es beginnt alsdann die Knospen- und Wurzelbildung aufs Neue, und wenn die äufseren Bedingungen günstig sind und die Pflanze Zeit hat, das Wurzelmagazin wieder zu füllen, so wird hierdurch das im landwirthschaftlichen Sinne normale Wachsthumsverhältnifs wieder hergestellt. Das Sommergetreide behauptet in den verschiedenen Perioden seiner Entwickelung den Character des Winterkorns, nur sind diese der Zeit nach viel kürzer.

Die Untersuchung der Haferpflanze in ihren verschiedenen Perioden des Lebens von Ahrends ist in dieser Beziehung lehrreich; er bestimmte die Zunahme an verbrennlichen und unverbrennlichen Bestandtheilen, vom Keimen an bis zum Beginne des Schossens (Ende dieser I. Periode am 18. Juni),

sodann kurz vor dem Ende des Schossens (II. Periode am 30. Juni), unmittelbar nach der Blüthe (III. Periode am 10. Juli), bei beginnender Reife (IV. Periode am 21. Juli) und zuletzt bei völliger Reife (V. Periode am 31. Juli). Am 18. Juni hatten die Pflanzen durchschnittlich eine Höhe von 31 Centimeter, die drei unteren Blätter waren ziemlich entfaltet, die beiden oberen noch geschlossen. Von den Stengelgliedern hatten nur die drei unteren eine merkliche Länge (1, 2 und 3 Centimeter), die drei oberen waren nur andeutungsweise vorhanden. Am 30. Juni (12 Tage darauf) hatte die Pflanze die doppelte Höhe (63 Centimeter), am 10. Juli (nach zehn weiteren Tagen der Blüthe) die Höhe von 84 Centimetern.

1000 Pflanzen nehmen auf, resp. erzeugen Grammen :

	Untersucht am :				
	18. Juni. I. Periode. In 49 Tagen, vor dem Schossen.	30. Juli. II. Periode. In 12 Tagen, Ende des Schossens.	10. Juli. III. Periode. In 10 Tagen, Blüthe.	21. Juli. IV. Periode. In 11 Tagen, Samenbildung.	31. Juli. V. Periode. In 10 Tagen, Zeit der Reife.
Bestandtheile :					
Verbrennliche	419	873	475	435	128 Grm.
Unverbrennliche	36,6	33,48	30,33	20,34	7,18
An einem Tage :					
Verbrennliche	8,551	72,75	47,50	39,45	12,8
Verhältnifs	1 :	8,5	5,5	4,6	1,5
Unverbrennliche	0,747	2,79	3,03	1,849	0,318
Verhältnifs	1 :	3,73	4,06	2,47	0,96

Bei der näheren Betrachtung dieser Zahlen mufs beachtet werden, dafs Ahrends nur bestimmen konnte, was die oberirdische Pflanze von der Wurzel, und nicht, wie Anderson bei der Rübe, was die ganze Pflanze vom Boden empfing. Die grofse Ungleichförmigkeit in der Zunahme an verbrennlichen und unverbrennlichen Substanzen beruht offenbar mehr

in der ungleichförmigen Vertheilung der aufgenommenen Stoffe, als in der ungleichen Menge, welche aus dem Boden aufgenommen wurde. Die ganze Entwickelungszeit umfafst circa 92 Tage, und wir sehen, dafs während der ganzen Hälfte derselben (49 Tage) die Pflanze auf einer scheinbar niederen Stufe stehen bleibt, nur der Blattbüschel ist bis dahin, wiewohl nicht vollkommen, entwickelt. Von dem 30. Juni an nimmt die Pflanze in 12 Tagen doppelt so viel an Gewicht an verbrennlichen Bestandtheilen zu und wird doppelt so hoch als in 49 Tagen vorher, und die oberirdischen Theile nehmen an unverbrennlichen Stoffen in dieser kurzen Zeit nahe um eben so viel zu, als sie bereits aufgenommen haben, an verbrennlichen $8^1/_2$ mal, an Aschenbestandtheilen $3^3/_4$ mal mehr an einem Tage des Schossens, als an einem der 49 vorhergehenden Tage.

Es ist nicht wohl möglich, sich zu denken, dafs die äufseren Bedingungen der Ernährung, die Zufuhr von Nahrung durch die Atmosphäre nnd den Boden, oder das Aufnahmevermögen der Pflanze von einem Tage zum andern gleichsam sprungweise sich ändere und vermehre, sondern wir müssen annehmen, dafs die Haferpflanze in ihrer Entwickelung demselben Gesetz unterliegt, was wir bei der Rübe wahrgenommen haben, dafs demnach in der zweiten Hälfte der ersten Wachsthumsperiode die Thätigkeit der Blätter vorzugsweise auf die Erzeugung von Bildungsstoffen gerichtet war, die in der Wurzel angehäuft zur Schofszeit an die äufsere Pflanze abgegeben wurden. Mit der Steigerung des Assimilations- oder Arbeitsvermögens der Pflanze in Folge der höheren Temperatur und Lichteinwirkung des Sommers steigerte sich in einem gewissen Verhältnisse die Menge der sich darbietenden Nahrung, allein das relative Verhältnifs der Bodenbestandtheile blieb sich eben so gleich wie bei der Rübenpflanze.

Wenn wir die Menge des Kali's, der Phosphorsäure und des Stickstoffs mit einander vergleichen, welche die oberirdischen Theile der Haferpflanze in der ersten und zweiten Periode, d. h. bis zum Anfang der Blüthe, von da an bis zur beginnenden Reife und zuletzt während der Reife von der Wurzel und dem Boden empfangen hat, so ergiebt sich für tausend Pflanzen :

	In der I. und II. Periode. 61 Tage.	In der III. und IV. Periode. 21 Tage.	In der V. Periode. 10 Tage.
Kali	34,11	13,2	0,0
Stickstoff	25,00	24,9	5,4
Phosphorsäure . .	5,99	6,94	1,33

Diese Verhältnisse geben zu erkennen, dafs die Haferpflanze in ihren oberirdischen Theilen an jedem der 21 Tage der III. und IV. Periode um nahe eben so viel an Kali zunahm, als an einem der 61 Tage der vorhergehenden, aber für die Phosphorsäure und den Stickstoff stellt sich ein ganz anderes Verhältnifs heraus; denn die Menge beider, die in den Halm, die Aehre und die Blätter überging, betrug in diesen 21 Tagen eben so viel als in 61 Tagen der I. und II. Periode, d. h. an jedem Tage von der Blüthe an und der Zeit der Reife nahmen die oberirdischen Theile der Pflanze um dreimal soviel an diesen Stoffen als vorher zu.

Bei der Rübe wissen wir mit ziemlicher Gewifsheit, dafs von dem Zeitpunkte an, wo sie einen Blüthenstengel treibt, die Bestandtheile desselben sowie die der Blüthe und des Samens in der Wurzel bereits zum gröfsten Theile vorhanden sind und von dieser geliefert werden, und es ist äufserst wahrscheinlich, dafs die Kornpflanze sich ebenso verhält und dafs sie von der Blüthe an bis zum Abschlufs ihres Lebens, wenn auch nicht ausschliefslich, von der Wurzel ernährt wird,

die von diesem Zeitpunkte an ausgiebt, was sie in der vorangegangenen Periode gesammelt hat.

Knop hat beobachtet, dafs blühende, aus der Erde gegrabene Maispflanzen blofs im Wasser stehend Kolben mit reifem Samen liefern, was beweist, dafs die zur Samenbildung dienenden Stoffe zur Blüthenzeit bereits in der Pflanze vorhanden sind und dafs der Boden oder seine Bestandtheile an diesem Processe keinen weiteren Antheil haben.

Thatsache ist, dafs das Korngewächs, wenn es vor der Blüthe abgeschnitten wird, in den niederen Zustand eines perennirenden Gewächses zurückversetzt wird, in welchem die Wurzel an Bildungsstoffen mehr einnimmt, als sie ausgiebt *).

Wenn in einem Waizenkorn bei einem gewissen Wärmegrad der organische Procefs beginnt, so sendet die Keimknospe zuerst eine Anzahl von Würzelchen abwärts, während der Keim sich zu einem kurzen Stengelglied mit zwei oder drei vollständigen Blättern entwickelt. Gleichzeitig mit den Veränderungen, die in den Knospen vor sich gehen, werden die Bestandtheile des Mehlkörpers flüssig, das Stärkemehl verwandelt sich erst in eine dem Gummi ähnliche Substanz, dann in Zucker, der Kleber in Albumin, beide zusammen bilden das Protoplastem (Nägeli's organische Nährungsstoffe) oder die Nahrung der Zelle, ihr Zustand gestattet, sich nach den Orten der Zellenbildung hinzubegeben; das Stärkemehl liefert die Elemente zur Bildung ihrer äufseren Wand, die stickstoffhaltige Materie macht einen Hauptbestandtheil des Zelleninhaltes aus. Mit den Wurzeln und Blättern entstehen

*) Buckmann (Journ. of the Royal Agric. Soc.) säete im Herbst 1849 auf einem Stück Feld Waizen, welcher im Jahr 1850 beständig abgeschnitten wurde, so dafs die Pflanzen nicht zur Blüthe kamen; sie standen den Winter $18^{50}/_{51}$ und lieferten eine ganz gute Ernte im Jahre 1851.

gleichzeitig aufwärts am Stengelgliede kleine Blattknospen, an der Basis der Wurzeln kleine Wurzelknospen.

In dem Protoplastem der Waizenpflanze macht die stickstofffreie Substanz die fünffache Menge der stickstoffhaltigen aus.

An diesen Vorgängen nimmt aufser Wasser und Sauerstoff kein Stoff von Aufsen Antheil. Was der Samen an Kohlenstoff durch die Bildung von Kohlensäure beim Keimen verliert, nimmt die junge Pflanze später beinahe vollständig wieder auf.

Die unter diesen Umständen entwickelte Pflanze nimmt, auch wenn sie Wochen lang vegetirt, an Masse kaum merklich zu; die aus dem Waizensamen entwickelten Organe wiegen, getrocknet, im Ganzen nicht mehr als der Same, ihr relatives Verhältnifs an stickstofffreien und stickstoffhaltigen Stoffen ist beinahe unverändert wie im Mehlkörper, dessen Bestandtheile im eigentlichen Sinne nur andere Formen angenommen haben. Zusammengenommen repräsentiren die Blätter, Wurzeln, Stengel, Blatt- und Wurzelknospen die in Werkzeuge und Apparate umgeformten Samenbestandtheile, denen jetzt das Vermögen zukommt, gewisse Arbeiten zu verrichten, welche darin bestehen, dafs sie einen chemischen Procefs unterhalten, durch welchen, aus unorganischen Stoffen von Aufsen, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, Producte erzeugt werden, die in allen Eigenschaften denen gleichen, aus welchen sie selbst entstanden sind.

Der organische Vorgang der Zellenbildung setzt das Vorhandensein des Protoplastems voraus und ist unabhängig von dem chemischen Procefs, der dieses selbst erzeugt; der letztere bedingt die Fortdauer der Zellenbildung.

In der jungen Pflanze, die sich in reinem Wasser entwickelt hat, schliefst der Mangel an den äufseren Bedingungen zur Unterhaltung des chemischen Processes diesen selbst aus. Die Blätter und Wurzeln derselben verrichten

als Werkzeuge keine Arbeit; sie erzeugen beim Ausschlufs von Nahrung keine Producte, welche ihr Fortbestehen ermöglichen. Bis zu einem gewissen Umfange entwickelt, hört in ihnen selbst die Zellenbildung auf; aber der Zellenbildungsprocefs setzt sich in den neu entstandenen Wurzel- und Blattknospen fort, die sich jetzt zu dem beweglichen Inhalte der bereits vorhandenen Blätter und Wurzeln verhalten, wie die Keimknospe des Weizensamens zu dem Mehlkörper; die stickstofffreien und stickstoffhaltigen Bestandtheile derselben, welche das Arbeitscapital der bereits gebildeten Blätter und Wurzeln darstellen, werden, indem diese absterben, in neue Werkzeuge umgeformt, es entwickeln sich neue Blätter auf Kosten der Bestandtheile der alten. Aber diese Vorgänge haben nur eine geringe Dauer, nach einer Reihe von Tagen stirbt die junge Pflanze völlig ab. Der äufsere Grund ihres kurzen Bestehens ist zunächst der Mangel an Nahrung, einer der inneren ist der Uebergang der löslichen stickstofffreien Substanz in Cellulose oder Holzzelle, durch welche sie ihre Beweglichkeit verliert; mit ihrer Abnahme vermindert sich die nothwendigste Bedingung zur Zellenbildung, die mit ihrem Verbrauche völlig aufhört. Die abgestorbenen Blätter hinterlassen beim Verbrennen eine gewisse Menge Asche und behalten demnach eine gewisse Menge von Mineralsubstanzen zurück, und ebenso bleibt darin eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanz.

Das Bemerkenswertheste in dieser Entwickelung ist das Verhalten des stickstoffhaltigen Stoffes des Samens; er wurde zu einem Bestandtheil der Wurzelfasern, Stengel und Blätter, und vermittelte an diesen Orten die Zellenbildung; nach dem Absterben der ersten Blätter wurde er zu einem Bestandtheil der folgenden und spielte in diesen, so lange noch Material zur Zellenbildung vorhanden war, zum zweiten und wiederholten Male dieselbe Rolle; ein eigentlicher Verbrauch des-

selben in der Pflanze findet in der That nicht statt, er macht keinen geformten Bestandtheil aus.

Die Versuche von Boussingault über das Wachsthum der Pflanzen bei Ausschlufs aller Stickstoffnahrung (Ann. chim. phys. [3] XLIII, 149) sind, obwohl anderer Gesichtspunkte wegen angestellt, ganz geeignet, jeden Zweifel über das oben angedeutete überaus wichtige Vermögen der stickstoffhaltigen Materie, den Lebensprocefs in der Pflanze mit zu erhalten, ohne dafs sie selbst an Masse zunimmt, zu beseitigen.

Zu diesen Versuchen wurden Lupinen, Bohnen, Kresse in einen gewaschenen und geglühten Bimsstein gesäet, welchem eine gewisse Menge Asche von Stalldünger und von ähnlichen Samenkörnern, wie die ausgesäeten, beigemischt war. Die Pflanzen wuchsen theilweise unter Glasglocken, in welchen kohlensäurehaltige Luft stets erneuert wurde. Die Luft sowie das zum Begiefsen dienende Wasser waren von Ammoniak auf das Sorgfältigste befreit.

Die Resultate dieser Versuche waren folgende : Von einer Aussaat von 4,780 Grm. Samen (Lupinen, Bohnen, Kresse), worin 0,227 Grm. Stickstoff, wurden im geschlossenen Raume 16,6 Grm. getrocknete Pflanzen geerntet, der Stickstoffgehalt des Bodens hinzugerechnet wurden 0,224 Grm. Stickstoff wiedererhalten. In einem anderen Versuche, in welchem die Pflanzen, unter Abhaltung des Thaues und Regens, in freier atmosphärischer Luft wuchsen, wurden von 4,995 Grm. Samen (Lupinen, Bohnen, Hafer, Waizen und Kresse) 18,73 Grm. getrocknete Pflanzen geerntet. Der Same enthielt 0,2307 Grm. Stickstoff, die Pflanzen und die Erde 0,2499 Grm.; in der ersten Versuchsreihe waren alle Nahrungsstoffe der Pflanze bis auf den Stickstoff gegeben, die Hauptbedingungen zur Bildung stickstofffreier Substanz waren vorhanden, aber die der stickstoffhaltigen völlig ausgeschlossen.

Beim Wachsen einer Waizenpflanze in reinem Wasser und in freier Luft nimmt ihr Gewicht nicht zu; das normale Samenkorn enthält eine gewisse Menge Kali, Bittererde und Kalk, welche zum inneren organischen Bildungsprocefs erforderlich sind, aber keinen Ueberschufs an diesen Mineralsubstanzen, welcher zur Vermittelung des chemischen Processes der Neuerzeugung von Protoplastem dienen konnte. Beim Ausschlufs der Mineralsubstanzen wird Wasser, aber weder Kohlensäure noch Ammoniak von den Organen aufgenommen, jedenfalls sind die beiden letzteren, auch wenn sie durch das Wasser in die Pflanze übergeführt werden, ohne irgend einen Einflufs auf den im Innern vor sich gehenden Procefs, sie werden nicht zersetzt und keine Pflanzensubstanz aus ihren Elementen gebildet.

In Boussingault's Versuchen ist die Wirkung der zugeführten Mineralsubstanzen unverkennbar. Das Gewicht der erzeugten Pflanzenmasse war nahe 3½ mal gröfser als das des Samens, die Menge der stickstoffhaltigen Substanz war aber die nämliche, wie im Samen; es waren also an stickstofffreier Substanz 2½ mal mehr, als das Samengewicht betrug, erzeugt worden; die Rechnung ergiebt, dafs der Stickstoff im Samen unter diesen Umständen die Erzeugung seines 56 fachen Gewichtes an stickstofffreier Substanz, oder, was das Nämliche ist (den Kohlenstoffgehalt der letzteren nur zu 44 pC. angenommen), die Zersetzung seines 90 fachen Gewichts an Kohlensäure vermittelt hat.

Der Verlauf der Vegetation dieser Pflanzen giebt hinlänglichen Aufschlufs über die Vorgänge in ihrem Organismus; sie entwickelten sich in den ersten Tagen kräftig, später gedrückt. Die zuerst entwickelten Blätter welkten nach einiger Zeit und fielen theilweise ab, dafür entwickelten sich andere, die sich ebenso verhielten, und die Vegetation scheint einen Punkt zu erreichen, wo das sich neu Entwickelnde auf Kosten

des Absterbenden lebt. Eine Zwergbohne (welche 0,755 Grm. wog) hatte vom 10. Mai an, an welchem Tage sie gesetzt wurde, bis zum 30. Juli 17 Blätter vollkommen entwickelt, von denen die 11 ersten am 30. Juli abgestorben waren; die Pflanze kam zum Blühen und lieferte am 22. August, an welchem Tage die Blätter beinahe ganz abgefallen waren, eine einzige kleine Bohne, welche 4 Centigrm. ($^1/_{19}$ von dem Gewicht der Samenbohne) wog; die ganze Ernte wog 2,24 Grm., sehr nahe dreimal mehr als der Same. Bei einer Roggenpflanze wurde deutlich wahrgenommen, wie mit der Entwickelung eines jeden jungen Blattes ein altes abstarb.

In der zweiten Versuchsreihe hatten die Pflanzen 1,92 Milligrm. Stickstoff (aus der Luft) aufgenommen und ein Mehrgewicht von 0,830 Grm. an Pflanzensubstanz erzeugt, für 1 Milligrm. Stickstoff 43 Milligrm. stickstofffreie Substanz.

Der Unterschied in der Entwickelung einer Pflanze in reinem Wasser und, wie in Boussingault's Versuchen, in einem Boden, welcher die unverbrennlichen Nahrungsstoffe zu liefern vermochte, ist klar und unzweideutig. Die erstgebildeten Organe empfingen in beiden Fällen ihre Elemente vom Samen, in beiden wurde zur Bildung der Cellulose in den Blättern, Wurzeln und Stengeln eine gewisse Menge von Mineralsubstanzen, sowie von löslicher stickstofffreier Substanz verbraucht und das Verhältnifs derselben zur stickstoffhaltigen geändert; bei der im Wasser wachsenden war die Abnahme derselben dauernd, bei der anderen hingegen wurde eine gewisse Menge stickstofffreier Substanz neu erzeugt. Nichts kann gewisser sein, als dafs in Boussingault's Versuchen durch die Zufuhr von Mineralsubstanzen die erstgebildeten Blätter die Fähigkeit empfingen, Kohlensäure aufzunehmen und zu zersetzen, ein Vermögen, welches die im reinen Wasser entwickelte Pflanze nicht besafs, so zwar, dafs

eben so viel lösliche stickstofffreie Substanz wiedererzeugt wurde, als in der Blatt- und Wurzelbildung durch den Uebergang der ursprünglich vorhandenen in Cellulose verbraucht worden war.

In den beweglichen Bestandtheilen der Pflanze war das relative Verhältnifs der stickstofffreien und stickstoffhaltigen Samenbestandtheile nahe in gleicher Menge wie im Samen offenbar wiederhergestellt, beide wanderten durch den Stengel in jede neu entstehende Blätterknospe und nahmen Theil an der Entwickelung neuer Blätter, durch deren Arbeit bis zu einer gewissen Grenze der Abgang an stickstofffreier Substanz immer wieder gedeckt wurde, so dafs derselbe Procefs sich Monate lang wiederholen konnte; in jedem der abgestorbenen Blätter (und Wurzelfasern) blieb von der stickstoffhaltigen Substanz eine gewisse Menge zurück und in der letzten Periode sammelte sich der bewegliche Rest derselben in der Samenschote und in dem Samenkorn an.

Die Zufuhr der Mineralsubstanzen hatte die Fortdauer des chemischen Processes in der Pflanze bewirkt und die Erzeugung stickstofffreier Substanzen vermittelt; durch ihre Gegenwart und durch die Mitwirkung der stickstoffhaltigen Materien wurde aus Kohlensäure neues Material zur Bildung von Zellenwänden erzeugt und die Lebensdauer bis zur normalen Grenze verlängert. Was hier ganz besonders in die Augen fällt, ist, dafs eine verhältnifsmäfsig so kleine Menge der vom Samen stammenden stickstoffhaltigen Substanz so lange Zeit hindurch die ihr zukommenden Functionen verrichten kann, ohne, wie es scheint, eine Veränderung zu erleiden, so dafs ihr in dem lebenden Pflanzenleibe, der sie zu erzeugen und zu sammeln eingerichtet ist, eine gewisse Unzerstörlichkeit zukommen mufs.

Berücksichtigt man, dafs in dem erwähnten Versuche mit der Zwergbohne ein grofser Theil des Mehrgewichtes der erzeugten stickstofffreien Substanzen in den absterbenden

Blättern von dem Pflanzenkörper wieder abfiel, so sieht man ein, dafs die Zufuhr der Mineralsubstanzen beim Ausschlufs der Stickstoffnahrung der Bohnenpflanze keinen Nutzen brachte.

Man versteht zuletzt, dafs die in einer Bohne vorhandene Menge stickstoffhaltiger Substanz vielleicht genügend gewesen wäre, die Vegetation einer Nadelholzpflanze, welche ihre Blätter nicht verliert, auf Jahre hinaus zu erhalten und viele hundert, vielleicht tausend Mal ihr Gewicht an Holzsubstanz hätte erzeugen können, und wie eine solche Pflanze auf einem dürren, für andere Pflanzen so gut wie unfruchtbaren Boden bei spärlichster Zufuhr von Stickstoffnahrung gedeihen kann, wenn der Boden diejenigen Mineralsubstanzen zu liefern vermag, die zur Erzeugung stickstofffreier Materie unentbehrlich sind.

Der Zuwachs einer Pflanze ist im Wesentlichen eine Vergröfserung und Vermehrung der Werkzeuge der Ernährung, der Blätter und Wurzeln. Zur Vergröfserung eines Blattes und einer Wurzelfaser oder zur Hervorbringung eines zweiten Blattes und einer zweiten Wurzelfaser gehören die nämlichen Bedingungen, wie zur Erzeugung des ersten Blattes und der ersten Wurzelfaser. Diese Bedingungen lehrt uns die Analyse der Samen mit genügender Sicherheit kennen; die ersten Wurzeln und Blätter, deren Elemente der Samen geliefert hat, erzeugen in den normalen Verhältnissen der Ernährung aus gewissen Mineralsubstanzen organische Verbindungen, welche zu Theilen und Bestandtheilen ihrer selbst, oder zu Bestandtheilen zweier oder mehrerer Blätter und Wurzeln werden, welche die nämlichen Elemente und identische Eigenschaften wie die ersten, d. h. das nämliche Vermögen besitzen, unorganische Nahrungsstoffe in organische Bildungsstoffe umzuwandeln. Es ist klar, dafs zur Vergröfserung der ersten und zur Bildung neuer Blätter und Wurzeln

stickstofffreie und stickstoffhaltige Stoffe in dem nämlichen Verhältnisse wie im Samen gedient haben müssen, und es wird hieraus wahrscheinlich, dafs die organische Arbeit der Pflanze unter der Herrschaft des Sonnenlichtes in allen Perioden ihres Wachsthums gleichförmig das nämliche Material und zwar ihre Samenbestandtheile erzeugt, welche, zu ihrem Aufbau verwendet, sich zu Blättern, Stengel und Wurzelfafern oder zuletzt zu Samen gestalten; die löslichen oder der Lösung fähigen Bestandtheile einer Knospe, Knolle oder der Wurzel eines perennirenden Gewächses sind identisch mit den Samenbestandtheilen. Die Halmpflanze erzeugt stickstoffhaltige und stickstofffreie Stoffe im nämlichen Verhältnisse wie im Mehlkörper, die Kartoffelpflanze erzeugt die Bestandtheile der Knolle, die zu Blättern und Stengel oder Wurzeln werden, oder sich im unterirdischen Stengel zu Knollen wieder anhäufen, wenn die äufseren Bedingungen der Blatt- und Wurzelbildung nicht ferner günstig sind*).

Die Zufuhr der unverbrennlichen Nahrungsstoffe bewirkte die Bildung von stickstofffreier Substanz, von der ein Theil zur Bildung der Holzzelle verbraucht, ein anderer zu demselben Zwecke verwendbar blieb; die Zufuhr der Stickstoffnahrung bedingte die entsprechende Erzeugung von stickstoffhaltiger Materie, so dafs das Protoplastem stets wieder

---

*) Boussingault hat beobachtet, dafs selbst Samen von 2 bis 3 Milligrm. Gewicht in absolut sterilem Boden Pflanzen erzeugen, bei denen alle Organe sich ausbilden, deren Gewicht aber nach Monaten, wenn sie in freier Luft und noch entschiedener in einer begrenzten Atmosphäre vegetiren, nicht viel mehr beträgt, als die des Samens; die Pflanzen bleiben zart, sie erscheinen in allen Dimensionen verjüngt und können wachsen, selbst blühen und Samen tragen, der nichts weiter als einen fruchtbaren Boden bedarf, um wieder eine normale Pflanze zu erzeugen (Compt. rend. XLIV, 940).

hergestellt und so lange der chemische Procefs dauerte vermehrt wurde.

Während der Dauer des Wachsthums der Pflanze behaupten bei normaler Ernährung die ersten wie die letzten Blätter und Wurzeln ihre Existenz, weil sie ihre identischen Bestandtheile, aus denen sie selbst entstanden sind, aus der zugeführten Nahrung wieder erzeugen, deren Ueberschufs, den sie selbst zu ihrer eigenen Vergröfserung nicht bedürfen, den Orten der überwiegenden Bewegung oder Zellenbildung, dem Wurzelkörper und den Blattknospen, oder den äufsersten Spitzen der Wurzeln und Triebe, zuletzt, wie bei den Sommerpflanzen, den Organen der Samenbildung zuwandert, die mit der Samenreife den gröfsten Theil der in der ganzen Pflanze vorhandenen beweglichen Samenbestandtheile in sich aufnehmen.

Damit eine Pflanze blühe und Samen trage, scheint es bei vielen nothwendig zu sein, dafs die Thätigkeit der Blätter und Wurzeln einen Ruhepunkt erreicht; erst von da an scheint der Zellenbildungsprocefs nach einer neuen Richtung die Oberhand zu gewinnen, und das vorhandene Bildungsmaterial, wenn es nicht weiter zur Ausbildung neuer Blätter und Wurzeln in Anspruch genommen wird, dient jetzt zur Bildung der Blüthe und des Samens. Mangel an Regen und damit an Zufuhr von unverbrennlichen Nahrungsstoffen beschränkt die Blattbildung und beschleunigt die Blüthezeit bei vielen Pflanzen. Trockene und kühle Witterung befördert die Samenbildung. In warmen und feuchten Klimaten tragen die Cerealien im Sommer gesäet wenig oder keinen Samen, und auf einem an Ammoniak armen Boden kommen die Wurzelgewächse weit leichter zum Blühen und Samentragen, als auf einem daran reichen.

Wenn zu dem normalen Verlauf der Vorgänge während des Wachsthums der Pflanze ein ganz bestimmtes Verhältnifs

von stickstofffreien nnd stickstoffhaltigen Stoffen in dem Protoplastem gehört, welches in der Pflanze gebildet wird, so sieht man ein, dafs der Mangel oder Ueberschufs der zu ihrer Erzeugung unentbehrlichen Mineralsubstanzen auf das Wachsthum der Pflanze, auf die Blätter-, Wurzel- und Samenbildung einen ganz entscheidenden Einflufs ausüben mufs. Beim Mangel an stickstoffhaltigen und Ueberflufs an fixen Nahrungsstoffen würden stickstofffreie Stoffe in überwiegender Menge gebildet werden, welche, wenn sie die Form von Blättern und Wurzeln angenommen haben, von der stickstoffhaltigen Substanz eine gewisse Menge zurückhalten, so dafs die Samenbildung, deren Hauptbedingung ein Ueberschufs von Protoplastem ist, beeinträchtigt wird. Ein Ueberschufs an Stickstoffnahrung bei einem Mangel an fixen Nahrungsstoffen wird der Pflanze selbst keinen Nutzen bringen, weil sie für ihre organische Arbeit stickstoffhaltige Substanzen nur im Verhältnifs wie im Protoplastem verwenden kann und der Inhalt der Zelle ohne Stoff zur Bildung ihrer Wände bedeutungslos für die Pflanze ist.

In dem Lebensprocefs des Thieres bilden sich seine Organe aus den Elementen des Eies, seine geformten Bestandtheile sind stickstoffhaltig. Im Gegensatze zu dem Thiere sind die geformten Bestandtheile der Pflanze stickstofffrei, alle vegetativen Vorgänge sind Processe der Erzeugung ihrer Samenbestandtheile; die Pflanze lebt nur, in so fern sie ihre Eibestandtheile und ihr Ei erzeugt, das Thier lebt nur, in so fern es eben diese Eibestandtheile zerstört.

Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths;

von *Carl Schrader* *).

Das Wismuth, welches seiner chemischen Natur nach seinen Platz zwischen Blei und Antimon hat, scheint auch die Oxydationsverhältnisse dieser beiden Körper in sich zu vereinen. Den hieraus entstehenden complicirten Verhältnissen ist es zuzuschreiben, dafs die Resultate, welche bis jetzt über die höheren Oxydationsstufen des Wismuths veröffentlicht worden sind, nur sehr wenig übereinstimmen. — Es boten daher die mangelhaften Kenntnisse über die erwähnten Verbindungen genügende Veranlassung zu einer speciellen Untersuchung derselben.

I. Arppe **) beschreibt unter dem Titel „Wismuthsuperoxydhydrat" Folgendes : „Wenn ein Wismuthsalz freies Chlor enthält, so entsteht durch Kali nicht ein weifser, sondern ein gelber Niederschlag, welcher das Hydrat von einem höheren Oxyde ist, das aber nie frei von Chlor erhalten werden kann. Dieser gelbe Körper bildet sich in Wismuthsalzen immer, wenn chlorigsaures Alkali entweder gegenwärtig, oder die Bedingungen zu dessen Bildung vorhanden sind. Wie das Oxydhydrat, so verliert dieses Superoxydhydrat durch Kochen mit Wasser seinen Wassergehalt und wird in einen lichtbraunen Körper verwandelt." Arppe fand diesen Körper aus 8 At. Wismuth und 14 At. Sauerstoff zusammengesetzt und gab dieser Verbindung die Formel $3\,BiO_3, BiO_5$. — Da nun dieser gelbe Körper nur durch

---

*) Im Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers (Göttingen, 1861) von Demselben mitgetheilt.

**) Pogg. Ann. LXIV, 237.

Abgabe von Wasser in diesen braunen Körper verwandelt wird, so hält Arppe den ursprünglichen Körper für das Hydrat dieses.

Bei Wiederholung dieses Versuches gelangte ich zu anderen Resultaten. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs aus Wismuthoxydsalzen mittelst Kali Wismuthoxydhydrat gefällt wird, welches, je nachdem eine concentrirtere oder eine weniger concentrirte Kalilauge in gröfserem oder geringerem Ueberschusse angewandt wird, in kürzerer oder längerer Zeit in wasserfreies gelbes Oxyd verwandelt wird. Fällt man daher ein Wismuthsalz aus seiner Lösung mit ganz concentrirter Kalilauge, welche in grofsem Ueberschusse vorhanden, oder läfst man solche auf Wismuthoxydhydrat wirken, so erhält man im ersten Falle stets wasserfreies gelbes Oxyd, im letzteren Falle wird sofort das weifse Oxydhydrat in gelbes Oxyd verwandelt. Nur äufserst verdünnte Kalilauge wirkt nicht zersetzend auf Oxydhydrat ein.

Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn mit alkalischem unterchlorigsaurem Alkali Wismuthoxyd aus seinen Lösungen gefällt wird, oder aber, wenn man unterchlorigsaures Alkali in der Kälte auf Wismuthoxydhydrat wirken läfst.

Wird zur Fällung des Wismuths aus seiner Lösung eine verdünntere Lösung von unterchlorigsaurem Kali angewandt, in welcher das Alkali in nicht zu grofsem Ueberschusse vorhanden ist, so wird nicht sämmtliches Wismuthoxydhydrat in die gelbe Substanz verwandelt. Man erhält einen hellgelben Körper, in welchem sich mittelst des Mikroscops einzelne weifse Partikeln wahrnehmen lassen, welche bei Einwirkung von concentrirter Kalilauge verschwinden und die daher noch vorhandenem Oxydhydrat angehören.

Die mittelst unterchlorigsauren Alkali's gefällten Niederschläge lassen sich schwer, jedoch vollständig durch anhaltendes Auswaschen von Chlor befreien. Sie entwickeln dann

mit Sauerstoffsäuren keinen Sauerstoff, mit Chlorwasserstoffsäure kein Chlor, verhalten sich also wie reines Wismuthoxyd.

Werden die wohlausgewaschenen Niederschläge gekocht, so verändern sie sich nicht in ihrer Farbe. Das nämliche Resultat erlangte ich, als ich Chlorgas in eine Suspension von Wismuthoxydhydrat und Kalilauge leitete. Um eine Temperaturerhöhung, welche durch Einleiten von Chlorgas stets hervorgebracht wird, zu beseitigen, wurde der die Kalilösung und das Wismuth enthaltende Kolben in eine Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure gestellt. Es wurde ein gelber Körper erhalten, welcher sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser als reines Wismuthoxyd zu erkennen gab.

Es geht hieraus hervor, daſs unterchlorigsaures Alkali in der Kälte Wismuthoxyd nicht höher oxydirt und daſs letzteres völlig chlorfrei durch Auswaschen erhalten werden kann.

Verabsäumt man jedoch ein vollständiges Auswaschen dieses mit unterchlorigsaurem Alkali erhaltenen Niederschlages und kocht ihn in diesem Zustande mit Wasser, so erhält man, je nachdem mehr oder weniger unterchlorigsaures Alkali in dem Niederschlage zurückgeblieben, hellere oder dunklere Körper. Diese enthalten stets Kali und sind demnach Gemenge von Wismuthoxyd, höheren Oxyden des Wismuths und Kali.

Arppe führt nun weiter an: daſs, wenn jener gelbe Niederschlag, den er für das Hydrat des Superoxydes hält und von dem ich nachgewiesen, daſs er nichts anderes als Wismuthoxyd ist, mit stark alkalischem unterchlorigsaurem Alkali gekocht wird, man eine Substanz erhält, welche die braune Farbe des Bleisuperoxydes und die Zusammensetzung BiO_4 besitzt. Es besteht daher diese Substanz nach Arppe aus reinem Wismuthsuperoxyd. In Salpetersäure löst dieselbe sich beim Kochen vollständig; hinterläſst sie einen grünen

oder gelben Rückstand, so wird dieser einer Beimengung von Wismuthsäure zugeschrieben.

Ich fand nun, dafs, wenn Wismuthoxyd mit alkalisch-unterchlorigsaurem Alkali gekocht wird, oder aber wenn man Chlor in eine Suspension von nicht genug concentrirter Kalilösung und Wismuthoxyd leitet, jedoch so, dafs die Lösung stets alkalisch bleibt, man bald gelbe, bald orange, bald braune, bald schwarze Körper, je nach der Concentration und der relativen Menge der Kalilauge erhält. Bald sind dieselben in concentrirter Salpetersäure total löslich, bald hinterlassen sie mit concentrirter Salpetersäure gekocht einen orangegelben Rückstand; bald sind diese Körper von krystallinischer Beschaffenheit, bald von amorpher; bald setzen sie sich als schwere Pulver zu Boden, bald finden sie sich in so fein vertheiltem Zustande, dafs Wochen erforderlich waren, bis zu ihrer Filtration geschritten werden konnte. Alle diese Körper entwickelten mit Salzsäure Chlor, waren sämmtlich kalihaltig und mehr oder minder von nicht homogener Beschaffenheit.

Es würde zu weit führen und dem Nachstehenden die nothwendige Klarheit rauben, wollte ich alle die Versuche anführen, welche nothwendig wurden, um die Bedingungen festzustellen, unter welchen bald die eine, bald die andere von jenen höheren Oxydationsstufen des Wismuths gebildet wird. Die im Folgenden beschriebenen Wismuthsuperoxyde sind auf die Weise dargestellt, dafs Chlorgas direct in Wismuthoxyd enthaltende siedende Kalilösung geleitet ist.

II. Leitet man in eine sich im Sieden befindende Kalilösung von specifischem Gewicht 1,055, in der BiO_3, HO suspendirt ist, Chlorgas, so erhält man, je nachdem Kali in gröfserem oder geringerem Ueberschusse vorhanden ist, je nachdem daher Chlor längere oder kürzere Zeit in die Flüssigkeit

geleitet werden darf, Körper von verschiedener Zusammensetzung. Diese sind Gemenge von höheren Oxydationsstufen des Wismuths mit variirenden Mengen von Wismuthoxyd und Kali.

In ihren äufseren Eigenschaften unterscheiden sich die so erhaltenen pulverförmigen Körper nur durch schwache Nuançirungen in ihrer Farbe vom lichtbraunen bis dunkelbraunen und pechschwarzen. In ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigen sie keine Verschiedenheit.

In Salzsäure lösen sie sich unter Chlorentwickelung, in Schwefelsäure unter Sauerstoffentwickelung; mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, wie in der Wärme behandelt löst sich ein Theil mit Hinterlassung eines braunen, dem Eisenoxyd an Farbe gleichen Körpers. In concentrirter Salpetersäure lösen sich diese Körper vollständig und farblos auf *). Hinterlassen sie einen Rückstand, so ist er sehr gering. — Geglüht geben sie Sauerstoff ab und hinterlassen gelbes Oxyd. Gegen Alkalien verhalten sie sich indifferent. Der Wassergehalt dieser Körper ist als ein hygroscopischer zu betrachten. Sie verlieren solchen über Schwefelsäure nicht gänzlich, jedoch ohne eine Farbenveränderung oder Zersetzung zu erleiden bei 120° vollständig. Bei 160 bis 170° fangen sie schon an ihren Sauerstoff zu verlieren.

Die Analyse dieser Körper, wie aller in dieser Abhandlung angeführten Analysen ist der Art ausgeführt worden, dafs der betreffende Körper in einem Porcellanschiffchen in einer an einem Ende zugeschmolzenen böhmischen Glasröhre

---

*) Stromeyer, Jacquelain, Arppe, Heintz führen sämmtlich an, dafs die Wismuthsuperoxyde ihren salpetersauren Lösungen eine rothe Farbe ertheilen. — Bei von mir hierüber angestellten Versuchen ergab sich, dafs die rothe Farbe durch eine Verunreinigung von *Mangan* hervorgerufen werden kann.

geglüht wurde. Das in ihm vorhandene Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Nach beendeter Operation wurde trockene Luft durch den Apparat gesogen; der im Schiffchen bleibende Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst, das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak gefällt und in dem Filtrate das Kali in schwefelsaures verwandelt und als solches gewogen.

Die auf diese Weise ermittelte Zusammensetzung der hier direct erhaltenen Körper bietet durchaus kein Interesse, indem sie sich als Gemenge von höheren Oxydationsstufen, Wismuthoxyd und Kali, ergaben *). Wie schon angeführt, läfst sich aus diesen Gemengen durch verdünnte Salpetersäure ein dem Eisenoxyd gleicher, kalifreier Körper isoliren, dessen Verhalten zu Reagentien keine Verschiedenheit von dem des ursprünglichen Körpers zeigt.

Bei 120° getrocknet wurde derselbe von drei verschiedenen Darstellungen untersucht und folgende Resultate erlangt:

	I.	II.	III.			I.	II.	III.	At.
BiO_3	96,5	96,67	96,73	oder	Bi	86,5	86,6	86,7	1
O	3,6	3,32	3,27		O	13,6	13,3	13,3	4
	100,1	99,99	100,00			100,1	99,9	100,9.	

Bei Anwendung eines sehr grofsen Ueberschusses von Kali im Verhältnifs zum Wismuthoxydhydrat wurde ein Gemenge erhalten, welches ein höheres Oxyd enthielt, als diesem Endzersetzungsproduct entsprechen könnte; es lieferte dieser Körper einen Glühverlust von 4,19 pC. Sauerstoff und enthielt 8,10 pC. Kali, würde daher kalifrei berechnet 95,4 BiO_3 und 4,5 O enthalten. Durch Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure wurde

*) Vgl. meine Inaugural-Dissertation : Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths; Göttingen 1861.

ein Körper von folgender Zusammensetzung aus diesem isolirt :

BiO_3	95,82	oder	Bi	86,003
O	4,17		O	13,987
	99,99			99,990.

Auch aus diesem Körper wurde bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf denselben ein der Formel BiO_4 entsprechender erlangt. — Dieser der Formel BiO_4 entsprechende, in concentrirter Salpetersäure lösliche Körper ist daher ein Endzersetzungsproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf das direct erhaltene Gemenge.

III. Bei Anwendung concentrirterer Kalilauge und Siedhitze wurden, je nachdem Kali in gröfserem oder geringerem Ueberschusse zum Wismuthoxydhydrat vorhanden, Körper von den verschiedensten Eigenschaften und Farben erhalten. Alle diese Körper lieferten mit concentrirter Salpetersäure gekocht einen orangegelben, in dieser Säure beinahe unlöslichen Rückstand. Ich fand nun, dafs die günstigsten Verhältnisse zur Erzielung einer Reihe dieser Körper bei Anwendung einer Kalilauge vom spec. Gewicht 1,385 stattfinden. Wendet man Kali zu dieser Concentration gelöst im Verhältnifs zum Wismuthoxyd wie 1 : 2 an und leitet in die siedende Lösung Chlor, so erhält man einen pechschwarzen Körper. Als schweres Pulver setzt derselbe sich rasch ab. Verdünnte Salpetersäure greift ihn wenig an; mit concentrirter Salpetersäure gekocht verliert er seine schwarze Farbe und geht in einen dunkelbraunen Körper über. Wird dieser oder der ursprüngliche anhaltend mit concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze behandelt, so erhält man als Endzersetzungsproduct einen orangegelben Körper. Dieser verliert beim Trocknen sein Wasser und wird lichtbraun. Kocht man diesen lichtbraunen Körper von Neuem mit concentrirter Salpetersäure, so nimmt er seine orangegelbe Farbe wieder an.

Der pechschwarze, über Schwefelsäure getrocknete Körper, der ganz homogen aussah, gab bei der Analyse folgende Zahlenwerthe :

	I.	II.
BiO_3	92,79	92,29
O	0,81	1,11
KO	3,25	—
HO	3,04	2,78
	99,89.	

Es war auffallend, dafs der so homogen schwarz erscheinende Körper nur einen wenig gröfseren Sauerstoffgehalt zeigte, als dem reinen Oxyde entspricht. Dieser Umstand veranlafste, den Körper mikroscopisch zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dafs derselbe der Hauptsache nach aus bei durchfallendem Lichte farblosen, bei auffallendem Lichte schwarz erscheinenden Krystallen bestand. War er vorher in einem Röhrchen schwach geglüht worden, so wurde er gelb und erschien nun als aus gelben Krystallen von der ursprünglichen Form bestehend. Danach scheint derselbe hauptsächlich aus krystallisirtem Wismuthoxyd mit geringem Kaligehalt zu bestehen, welches durch beigemengte höhere Oxydationsstufen des Wismuths bei auffallendem Lichte schwarz erscheint. — Ich suchte das höhere Oxyd aus diesem Körper zu isoliren.

Wie schon oben bemerkt entsteht aus demselben bei nicht zu langer Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze eine dunkelbraune, den unter II. beschriebenen Körpern an Farbe gleiche Substanz. Dieselbe ist homogen. Ueber Schwefelsäure getrocknet lieferte sie bei der Analyse folgende Resultate :

	I.			II.		
BiO_3	88,64	Bi	79,49	89,46	Bi	80,21
O	2,42	O	11,61	2,45	O	11,70
KO	2,19			—		
HO	6,13			5,83		
	99,38.					

Berechnet man diesen Körper kalifrei, so ergiebt sich :

	I.	II.	At.
Bi	81,3	82,0	1
O	11,9	11,9	3,8
HO	6,8	6,1	1,7
	100,0	100,0,	

d. h. der erhaltene braune Körper ist noch ein Gemenge von Wismuthsuperoxydhydrat mit wenig Wismuthoxyd und Kali. Nach obiger Berechnung würde derselbe annähernd der Formel $BiO_4 + 2$ aq. entsprechen.

Ich suchte nun einen dieser Formel entsprechenden Körper aus obigem Gemenge zu isoliren. Durch fortgesetzte Behandlung mit concentrirter Salpetersäure erhielt ich einen orangegelben kalifreien Körper; ich habe seiner schon vorhin gedacht. Die Ausbeute an diesem Endzersetzungsproduct des schwarzen war jedoch so gering, dafs ich es nicht der Analyse unterwerfen konnte. Ich komme später auf denselben zurück.

Da der schwarze Körper, welcher bei einem Verhältnifs des Wismuthoxyds zum Kali wie 1 : 2 dargestellt, zum gröfsten Theil aus Oxyd bestand, so suchte ich durch Vermehrung des Kali's zum Wismuth sauerstoffreichere Körper zu erlangen. Auf 1 Theil BiO_3HO wurden $2^1/_2$ Theile Kali genommen. Ich erhielt hier einen goldlackbraunen, sich schwer absetzenden, durch die Filter laufenden Körper; er war amorph. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht hinterliefs er jenen orangegelben, schwerlöslichen Rückstand. Die Ausbeute an diesem letzteren war schon bedeutend gröfser, als die aus dem schwarzen Körper.

Bei Steigerung des Kaligehaltes von 1 Wismuth auf 3 Kali wurde ein gelber, wenn gleich unhomogener Körper von den nämlichen Eigenschaften wie der letzterwähnte erhalten. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht lieferte er eine noch gröfsere Menge des Endzersetzungsproductes. Ich steigerte

das Verhältnifs des Kali's zum Wismuthoxyd und erhielt bei einem Verhältnifs von 1 : 6 einen orangegelben, ziemlich homogenen Körper, der die nämlichen Eigenschaften hatte, wie die vorhergehenden. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht löste er sich nur wenig. Die bei weitem gröfste Menge blieb ohne Farbenveränderung unzersetzt zurück.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körper ergab :

	I.	II.
BiO_3	87,28	—
O	2,86	2,52
KO	1,98	—
HO	7,55	7,23
	99,67.	

Kalifrei berechnet entspricht dieser Körper nahezu der Formel $BiO_4 + 2$ aq.

	berechnet	gefunden
Bi	80,6	80,3
O_4	12,4	12,2
2 HO	6,9	7,7
	99,9	100,2.

Die Analyse zeigt, dafs der orangegelbe Körper vor seiner Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nur eine wenig durch Wismuthoxyd und Kali verunreinigte Substanz ist.

Endzersetzungsproduct der vorhergehenden Körper durch concentrirte Salpetersäure. — Wie so eben mehrfach erwähnt liefern die im Vorhergehenden beschriebenen Körper durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure einen orangegelben, in Salpetersäure nur äufserst schwer löslichen Körper. Bei 150° getrocknet verliert derselbe sein chemisch gebundenes Wasser; er wird dabei lichtbraun. Wird dieser getrocknete Körper von Neuem mit Salpetersäure gekocht, so erhält er unter Wasseraufnahme seine ursprüngliche Farbe wieder, ohne in seinen Löslichkeitsverhältnissen eine Ver-

änderung zu erleiden. Zu den folgenden Analysen wurden Körper von verschiedenen Bereitungen angewandt. Die ersten drei sind mit lufttrockener Substanz ausgeführt, die beiden folgenden mit über Schwefelsäure getrockneter :

	lufttrocken			über Schwefelsäure getrocknet			
	I.	II.	III.	IV.	V.	Theorie	At.
BiO_3	88,78	88,76	88,47	89,5	—	89,9	1
O	3,11	3,24	3,06	3,2	—	3,2	1
HO	8,10	8,23	8,90	7,1	7,23	6,9	2
	99,99	100,23	100,43	99,8		100,0.	

Es kommt daher diesem Körper die Formel BiO_4 + 2 aq. zu.

Wurde das relative Mengenverhältnifs des Kali's zum Wismuthoxydhydrat dahin vermehrt, dafs auf einen Theil Wismuthoxyd 10 Theile Kali von derselben Concentration kamen, so nahm bei dem Einleiten von Chlor in die siedende Flüssigkeit das Wismuthoxyd rasch eine rothe Farbe an. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure war dieselbe braunroth und bedeutend dunkler, als die bei den später zu beschreibenden, in ganz concentrirter Kalilauge dargestellten rothen Körpern.— Bei einer Steigerung des Mengenverhältnisses des Kali's zum Wismuth wie 20 : 1 wurde ein dem vorigen Körper ähnlicher erhalten, jedoch war er etwas dunkler rothbraun als jener und unhomogener. — Mit concentrirter Salpetersäure zersetzen sich diese Körper in jenen oben erwähnten orangegelben. — Die Analyse dieser rothen Körper zeigte, dafs, obgleich sie sauerstoff- und kalireicher als die mit geringeren Mengen Kali dargestellten gelben Körper sind, nichtsdestoweniger nur Gemenge von höheren Oxydationsstufen des Wismuths, Kali und Oxyd erreicht worden waren.

IV. Arppe leitete in Kalilauge, welche so concentrirt war, dafs sie beim Erkalten erstarrte, und das Wismuthoxydhydrat suspendirt enthielt, Chlorgas. Er erhielt einen rothen Körper, der sich als schweres Pulver zu Boden setzte. Der so gebildete Körper ist nach Arppe hauptsächlich Wismuthsäurehydrat, nur mit geringen Quantitäten von Kali und niedrigeren Oxydationsstufen des Wismuths gemengt. Arppe reinigte diesen Körper mit verdünnter Salpetersäure und giebt an, auf diese Weise reines Wismuthsäurehydrat von der Formel BiO_5, HO erhalten zu haben.

Zu wesentlich anderen Resultaten gelangte Heintz *). Auch er erhielt bei Anwendung von der oben angeführten Concentration der Kalilauge rothe Körper. Durch Behandeln mit Salpetersäure suchte er aus ihnen die Verunreinigungen zu entfernen; es gelang ihm jedoch nicht. Er erhielt nie kalifreie Verbindungen; wurden dieselben aber kali- und wasserfrei berechnet, so führten sie zu der Formel BiO_5.

Nach dem Vorgange der genannten Forscher leitete ich in eben so concentrirte siedende Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt war, Chlorgas. Die Farbe des gelben Wismuthoxyds geht sehr bald in eine schön rothe über. Bei Anwendung von 6 Theilen Kali auf 1 Theil Wismuthoxydhydrat wurde ein rother Körper erhalten, der von folgender Zusammensetzung war:

	I.	II.
BiO_3	85,78	—
O	1,80	2,03
KO	6,59	—
HO	4,50	—
CO_2 (Verlust)	1,32 **)	1,97
	99,99.	

---

*) Pogg. Ann. LXIII, 553.

**) Es ist eine eigenthümliche Erscheinung, dafs bei einigen der direct dargestellten Wismuthsuperoxyde stets Verunreinigungen

Man ersieht aus dieser Analyse, dafs der hier untersuchte Körper nichts weniger als ziemlich reines Wismuthsäurehydrat ist, welches einen Glühverlust von 6,22 pC. erleiden müfste. Da nun der hier fragliche Körper nur 1,8 pC. verliert, so könnte derselbe nur gegen 28 pC. BiO_5, HO enthalten.

Ich versuchte nun einen sauerstoffreicheren Körper dadurch zu erlangen, dafs ich den vorhergehenden von Neuem in überschüssige Kalilauge gab und in die siedende Masse Chlor leitete. Es wurde ein rother Körper erhalten, der sich in seiner Farbe nicht wesentlich von dem früheren unterschied. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab die Analyse folgende Zahlenwerthe :

	I.				II.			At.
BiO_3	81,56	Bi	73,13	BiO_3	82,30	Bi	73,87	1,5
O	2,43	O	10,86	O	2,78	O	11,28	6
KO	12,23			KO	11,12			1
HO	4,00			HO	3,67			2
	100,22				99,87.			

Auch dieser Körper, der nur wenig sauerstoffreicher als der vorhergehende war, ist ein wahrscheinliches Gemenge von Wismuthsäure, Kali und Wismuthoxyd. — Ich hoffte durch fortgesetzte Behandlung dieser Körper in siedender Kalilauge mit Chlor zu sauerstoffreicheren Producten zu gelangen und wiederholte mit einer neuen Portion Wismuthoxydhydrat genannte Operation dreimal. Ich erhielt so einen Körper von rother Farbe, wie die vorhergehenden; sein geglühter

---

durch kohlensaures Kali nachgewiesen wurden, welche sich nicht durch Waschen mit Wasser entfernen liefsen. Der geschmolzene Rückstand einiger dieser Verbindungen brauste mit Säuren übergossen, und trübten die Gase Kalkwasser. In einigen Fällen wurde die Quantität der Kohlensäure mittelst eines Kohlensäure-Apparats, welchem ein Uförmig gebogenes, mit Kali gefülltes Rohr angefügt war, bestimmt.

Rückstand brauste und entwickelte ziemlich stark Kohlensäure. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden folgende Zahlenwerthe für denselben gefunden :

	I.	II.
BiO_3	83,24	83,91
O	1,59	1,63
KO	9,40	—
HO	4,54	4,92
CO_2 (Verlust)	1,23	—
	100,00.	

Man ersieht hieraus, dafs diese in ganz concentrirten Laugen dargestellten Körper trotz sehr grofsen Ueberschusses an Kali und sehr anhaltender Einwirkung von Chlorgas nicht sauerstoffreicher zu erlangen sind. Der Grund dieser Erscheinung findet sich leicht darin, dafs beim Einleiten von Chlorgas in ganz concentrirte Kalilauge wenig unterchlorigsaures Kali gebildet wird. Die Hauptmenge des eingeleiteten Chlorgases bildet bei solcher Concentration des Kali's das in alkalischer Lösung auf andere Körper nicht oxydirend wirkende chlorsaure Kali.

Ich suchte nun nach dem Vorgange Arppe's aus diesem Gemenge mittelst verdünnter Salpetersäure Körper von stöchiometrischen Verhältnissen zu erhalten. Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dafs es äufserst schwierig hält, bei Einwirkung dieser Säure eine Zersetzung des Körpers zu vermeiden. Läfst man verdünnte Salpetersäure kurze Zeit in der Kälte auf diese Körper einwirken, so übt dieselbe nur geringe Wirkung. Bleibt dieselbe jedoch längere Zeit mit dem Körper in Berührung, so beginnt allmälig eine Sauerstoffentwickelung; der Körper zersetzt sich. Nach neunstündiger Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wurde ein Körper von folgender Zusammensetzung erhalten :

		I.	II.
(Kalihaltig)	BiO_3	93,10	93,60
	O	2,46	2,16
	HO	4,20	4,20
		99,76	99,96.

Bei weiterer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf diesen Körper zersetzte er sich rasch unter Sauerstoffentwickelung in einen orangegelben Körper. — Wie hieraus ersichtlich, ist es mir auf diesem von Arppe angegebenen Wege nicht gelungen, reines Wismuthsäurehydrat zu erhalten. — Ich versuchte jetzt, den ursprünglichen Körper mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, hoffend, dafs die kürzere Einwirkung der Säure keine Zersetzung, wohl aber eine bessere Lösung der das Product verunreinigenden Substanzen zu Wege bringen möchte. Es resultirte unter Sauerstoffentwickelung ein rother Körper, von hellerer Farbe, als der ursprüngliche. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurde er analysirt :

	I.				II.		At.	Theorie	
BiO_3	90,57	Bi	81,20	BiO_3	90,73	81,31	2	Bi	80,8
O	4,33	O	13,70	O	—	—	9	O	13,9
HO	5,16			HO	—		3	HO	5,3
	100,06								100,0.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht etwa der Formel : $BiO_3, 3BiO_5 + 6$ aq. — Nach dem Vorgange von Heintz behandelte ich nun das ursprüngliche Product mit concentrirter Salpetersäure und setzte die Einwirkung so lange fort, als keine wahrnehmbare Gasentwickelung erfolgte. Nichtsdestoweniger waren in dem erhaltenen Producte bereits gelbe Partikeln zu erkennen, welche auf eine theilweise Endzersetzung schliefsen liefsen. Der ziegelrothe über Schwefelsäure getrocknete Körper wurde analysirt :

BiO_3	88,6	=	Bi	79,45
O	4,4		O	13,55
KO	1,9			1,90
HO	4,7			4,70
	99,6			99,60.

Heintz fand bei der Analyse eines derartig behandelten Körpers ähnliche Werthe, und berechnete ihn kali- und wasserfrei. Es stellen sich dann für seine und meine Analysen folgende Werthe heraus :

	Heintz	S.	Theorie	At.
Bi	84,74	85,43	83,87	1
O	15,26	14,57	16,13	5
	100,00	100,00	100,00.	

Bei Anwendung der Zahl 214 für das Atomgewicht des Wismuths gelangte Heintz durch Rechnung zu folgenden der Formel BiO_5 entsprechenden Werthen : Bi 84,18, O 15,82.

Eine solche Umrechnung der Analysen aber mit Weglassung des bedeutenden Wassergehaltes scheint mir nicht geeignet, um Schlüsse daraus ziehen zu können. Die hier in Frage stehenden Körper sind Hydrate, da sie ihr Wasser nicht über Schwefelsäure verlieren; erst beim Trocknen geschieht dieses mit Farbenveränderung, indem sie braun werden.

Es lag mir nun sehr daran, diese höchste rothe Oxydationsstufe des Wismuths zu isoliren. Da meine Versuche mit Salpetersäure nicht geglückt waren, so wandte ich eine schwächere, nicht so zersetzend wirkende Säure an. Am vortheilhaftesten schien mir Essigsäure zu sein. — Dieselbe kann in der Kälte sehr lange Zeit auf das ursprüngliche Gemenge einwirken gelassen werden, ohne eine Zersetzung desselben hervorzurufen. Nach *sechs*wöchentlicher Maceration von genannter Säure mit dem ursprünglichen Gemenge wurde ein sehr schön roth gefärbter homogener Körper erhalten.

Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab die Analyse folgende Werthe :

	I.				II.		
BiO_3	87,8	Bi	78,73	BiO_3	88,4	Bi	79,38
O	4,1	O	13,13	O	3,9	O	13,30
KO	2,5			KO	—		
HO	5,4			HO	5,7		
	99,8.						

Diese Resultate zeigen, dafs auch hier ein Gemenge der höchsten Oxydationsstufe des Wismuths mit Wismuthoxyd und wenig Kali vorliegt. Die schwere Löslichkeit des Wismuthoxyds in Essigsäure war auch hier der Grund, zu keinem günstigen Resultate gelangen zu können.

Es ist jedenfalls aus der Reihe der hier angeführten Analysen zu ersehen, dafs eine höhere Oxydationsstufe des Wismuths existirt, als die der Formel BiO_4 entsprechende.

Schon im Früheren ist erwähnt worden, dafs die in diesem Capitel abgehandelten Oxydationsstufen sich mit concentrirter Salpetersäure in einen orangegelben Körper umwandeln, der in dieser Säure schwer, beinahe nicht löslich ist und als Endzersetzungsproduct erhalten wird. Gegen Reagentien verhält sich derselbe wie die in III. beschriebenen orangegelben Körper. Er ist nur etwas rothgelber an Farbe. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper wurde analysirt und gab folgende Zahlenwerthe :

	I.	II.	III.		gefunden	berechnet
BiO_3	90,70	90,64	90,6	Bi	81,33	80,6
O	3,23	3,23	—	4 O	12,60	12,4
HO	6,08	6,46	—	2 HO	6,27	6,9
	100,01	100,33			100,20	99,9.

Es kommt diesem Körper mithin die Formel BiO_4 + 2aq. zu und ist dieser Körper identisch mit jenen in III.

untersuchten. Diese Untersuchung widerspricht den Angaben Arppe's, welcher für diesen orangegelben Körper die Formel (BiO_3, 3 BiO_5 + 4 HO) aufstellt.

Unter „Wismuthsäure" giebt Arppe folgendes an : „Die Wismuthsäure kann auch wasserfrei erhalten werden und bildet sich unter denselben Umständen, wie die wasserhaltige. Nur mufs die concentrirte Kalilauge in nicht zu grofsem Ueberschusse vorhanden sein. Die wasserfreie Säure vereinigt sich nicht mit Kali; kocht man sie damit und leitet Chlorgas ein, so geht sie in die wasserhaltige rothe über." Es soll dieser Körper braun aussehen und mit concentrirter Salpetersäure gekocht einen grünen, schwerlöslichen Rückstand geben. Diesen fand Arppe dem gelben analog zusammengesetzt. Er war jedoch wasserfrei und hatte folgende Zusammensetzung : BiO_3, 3 BiO_5.

Um diesen Körper zu erlangen verringerte ich das Verhältnifs des Kali's zum Wismuthoxyd und erhielt stets, selbst bei Anwendung von 1 Theil Kali auf 1 Theil Wismuthoxyd, rothe Körper, die mehr oder weniger oxydreich waren und ohne Ausnahme mit concentrirter Salpetersäure behandelt jenen orangegelben Körper als Endzersetzungsproduct gaben.

Ich erlaube mir schliefslich, die Resultate dieser Untersuchung zusammenzufassen.

1) Unterchlorigsaures Kali wirkt in der Kälte nicht oxydirend auf Wismuthoxyd.

2) Wird Wismuthoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Alkali gekocht, so werden, je nachdem Kali in gröfserem oder geringerem Ueberschusse vorhanden, sauerstoffreichere oder -ärmere Producte erhalten.

3) Die mit verdünnten Kalilaugen dargestellten Producte sind in concentrirter Salpetersäure löslich; mit verdünnter behandelt entstehen braune wasserfreie Körper, die der Formel BiO_4 entsprechen.

4) Werden concentrirtere Kalilaugen und zwar vom specifischen Gewicht 1,385 angewandt, so erhält man, je nach dem Mengenverhältnifs des Kali's zum Wismuthoxyd, sauerstoffreichere rothe und gelbe, oder sauerstoffärmere braune und schwarze Körper. Dieselben hinterlassen mit concentrirter Salpetersäure gekocht einen in dieser Säure *schwer löslichen* gelben Rückstand von der Zusammensetzung $BiO_4 + 2aq$.

5) Bei Anwendung von ganz concentrirter Kalilauge wurden unter allen Verhältnissen des Kali's zum Wismuthoxydhydrat rothe Körper, niemals aber, wie Arppe angiebt, braune wasserfreie Wismuthsäure erhalten.

6) Das Endzersetzungsproduct dieser rothen Körper durch concentrirte Salpetersäure ist ebenfalls $BiO_4 + 2HO$.

Academisches Laboratorium zu Göttingen 1861.

Darstellung von Jodlithium, Jodcalcium, Jodkalium, Jodnatrium.

In neuerer Zeit wird von den Photographen häufig Jodlithium verlangt, und es ist für Manchen vielleicht die folgende einfache Methode zu dessen Darstellung willkommen.

Ein Theil fein zerriebener rother oder sg. amorpher Phosphor wird in einer hinlänglich grofsen Porcellanschale mit der 40fachen Menge warmen Wassers übergossen, und dazu nach und nach zwanzig Theile trockenes Jod gesetzt,

welches durch Reiben mit dem Pistille mit dem Phosphor in innige Berühruug gebracht wird. Die Flüssigkeit wird anfänglich tief dunkelbraun, welche Farbe bei längerer Berührung mit dem Phosphor, schneller beim Erwärmen im Wasserbade sich verliert; wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so giefst man sie von dem kleinen Rückstande von Phosphor ab und sättigt sie vollständig mit Baryt, im Anfang mit kohlensaurem Baryt, zuletzt mit Barytwasser, so dafs sie eine schwach alkalische Reaction zeigt; zur Hälfte gesättigt fängt sie schon an dicklich zu werden vom gefällten phosphorsauren Baryt; ist sie vollkommen neutralisirt, so filtrirt man sie vom Niederschlag ab und wascht diesen vollständig aus. Das klare Filtrat enthält jetzt Jodbaryum, welches beim Abdampfen durch Anziehung von Kohlensäure den kleinen Ueberschufs von Aetzbaryt, der beigemischt sein konnte, verliert.

Sättigt man die durch Einwirkung des Jods auf Phosphor erhaltene saure Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch, so erhält man nach Absonderung des Niederschlags in dem Filtrate Jodcalcium; aus beiden Lösungen läfst sich jetzt leicht durch Fällung mit kohlensaurem Lithion Jodlithium darstellen.

Was hier vorgeht bedarf kaum einer Erklärung: Jod und Phosphor in Wasser geben durch Zerlegung des Wassers Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure; sättigt man die Mischung beider Säuren mit Baryt oder Kalk, so entsteht phosphorsaurer Kalk oder Baryt, der sich bei der Neutralisation abscheidet, und es bleibt Jodbaryum oder Jodcalcium in Lösung.

Anstatt des amorphen Phosphors kann man auch gewöhnlichen Phosphor nehmen, die Einwirkung ist dann rascher aber auch heftiger; ein Theil des gewöhnlichen Phosphors geht hierbei in amorphen über. Durch einen kleinen Zusatz von Jod zu der klar abgegossenen Flüssigkeit (Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure), so dafs sich diese eben nur gelblich färbt, vermeidet man die Bildung von phosphoriger Säure.

Auf sieben Unzen verbrauchtes Jod setzt man der Jodbaryum- oder Jodcalciumlösung zwei Unzen kohlensaures Lithion mit Wasser fein abgerieben zu; diese Mischung mufs 12 bis 24 Stunden stehen, ehe alles Lithion den Kalk oder Baryt gefällt hat und an deren Stelle getreten ist. Einen kleinen Rest von Kalk oder Baryt fällt man aus der Lösung mit einer kalten wässerigen Lösung von kohlensaurem Lithion.

Man kann auch die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure, im Wasserbade erwärmt, geradezu mit kohlensaurem Lithion sättigen, in welchem Falle man phosphorsaures Lithion, welches sich vollkommen abscheidet, und Jodlithium erhält; das phosphorsaure Lithion kann man durch Erwärmen mit Jodbaryum leicht in Jodlithium überführen, wenn man der Mischung eine Spur Schwefelsäure zusetzt; das im Ueberschufs bleibende Jodbaryum wird mittelst einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Lithion in Jodlithium übergeführt.

Es ist nicht nöthig, die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure ganz mit Baryt oder Kalk zu sättigen, sondern es genügt, das erhaltene Volum der sauren Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, dem einen Theil Kalk oder Baryt bis zur Neutralisation zuzufügen, dann die andere Hälfte der sauren Flüssigkeit damit zu mischen und mit kohlensaurem Lithion ohne weiteres zu neutralisiren. Der in der Flüssigkeit vorhandene Kalk oder Baryt reicht mehr als hin, um die Phosphorsäure zu sättigen. Man hat nach diesem Verfahren anstatt zwei Niederschlägen nur einen auszuwaschen. Es liegt auf der Hand, dafs man das Jodbaryum oder Jodcalcium durch Fällung mit kohlensaurem Kali oder Natron in Jodkalium oder Jodcalcium verwandeln kann.

Wenn irgend eine Schwierigkeit in den sonst so bequemen Methoden mit Eisen besteht, so liegt diese für den Fabrikanten darin, dafs er genöthigt ist, einen merklichen

Ueberschufs von Kali zur Fällung zuzusetzen, und dafs er kein reines Kali, wegen des hohen Preises desselben, dazu benutzen kann; die Folge der Anwendung von Kali, welches Chlorkalium und schwefelsaures Kali enthält, ist eine Verunreinigung des Jodkaliums mit diesen Salzen, oder er behält eine Menge Mutterlauge zurück, die er wieder auf Jod bearbeiten mufs. Ich habe darum Herrn Michael Pettenkofer veranlafst, aus dem nach obigem Verfahren dargestellten Jodcalcium mittelst reinen schwefelsauren Kali's Jodkalium darzustellen; die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende.

J. L.

Darstellung von Jodkalium mittelst schwefelsauren Kali's;*

von *Mich. Pettenkofer.*

Eine Unze Phosphor wurde in einer Porcellanschale mit ungefähr 36 Unzen heifsem Wasser übergossen. In die den geschmolzenen Phosphor enthaltende Flüssigkeit trug man unter beständigem Umrühren so lange wohl zerriebenes englisches Jod ($13\frac{1}{2}$ Unzen) ein, als dieses sich noch farblos löste. Es blieb nur eine geringe Menge von amorphem Phosphor zurück. Hierauf gofs man die klare wasserhelle Flüssigkeit von dem wenigen rothbraunen Bodensatze ab, und wusch diesen mit etwas Wasser. Die vereinigten klaren Flüssigkeiten wurden so lange mit einer aus 8 Unzen gebrannten Kalks bereiteten Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte. Die Flüssigkeit brachte man sodann auf Leinwand. Der Rückstand von phosphorsaurem und phosphorigsaurem

Kalk mit überschüssigem Kalkhydrate wurde gut ausgewaschen. Die Jodcalcium enthaltende Flüssigkeit versetzte man mit einer noch heifsen Lösung von 9 Unzen krystallisirten schwefelsauren Kali's in ungefähr 48 Unzen Wasser, und liefs das Gemenge sechs Stunden lang stehen. Der ausgeschiedene schwefelsaure Kalk wurde von der Jodkaliumlösung mittelst Coliren durch Leinwand getrennt, der am Colatorium befindliche Niederschlag mit etwas Wasser ausgewaschen und ausgeprefst. Die klare Flüssigkeit wurde nun bis auf ungefähr ein Liter eingedampft, dann mit einer Auflösung von reinem kohlensaurem Kali (Sal Tartari) so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand. Nachdem der anfangs gallertartige Niederschlag sich verdichtet hatte, filtrirte man die Flüssigkeit, wusch den am Filtrum gebliebenen Rückstand aus, und verdampfte die Lauge zur Krystallisation. Die Krystalle wurden gesammelt, getrocknet und gewogen. Sie betrugen 13 Unzen. Die noch übrige Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und lieferte noch 3½ Unzen völlig reines pulverförmiges Jodkalium.

Ueber die Oxyäthylenbasen;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einiger Zeit gezeigt, dafs das Aethylenoxyd sich direct mit dem Ammoniak vereinigen kann unter Bildung sauerstoffhaltiger Basen, welche mir nach ihrer Bildungsweise und ihrer Molecularstructur von den eigentlich so genannten

*) Compt. rend. LIII, 338.

zusammengesetzten Ammoniaken wesentlich verschieden zu sein schienen. Ich habe die Existenz zweier dieser Basen kennen gelehrt, deren eine durch Vereinigung von 2 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Ammoniak und deren andere durch Vereinigung von 3 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Ammoniak entsteht. Neuerdings unternommene Untersuchungen gestatten mir jetzt diese Reihe zu vervollständigen, die eine unerwartete Ausdehnung gewonnen hat.

Dampft man das Product der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniak im Wasserbade ein und neutralisirt den syrupartigen Rückstand mit Salzsäure, so erhält man, wie ich diefs bereits angegeben habe, ein Gemenge salzsaurer Salze, welche man mittelst wasserfreien Alkohols von einander trennen kann. Das eine Salz, das salzsaure Trioxäthylenamin $[(C_2H_4O)_3, NH_3]HCl$, ist in dieser Flüssigkeit unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung fällte ich das salzsaure Salz der Dioxyäthylenbase mittelst Platinchlorid als ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $[(C_2H_4O)_2, NH_3]HCl, PtCl_2$. Dieses Salz wird nicht vollständig niedergeschlagen wenn die alkoholische Lösung etwas Wasser enthält, und diefs ist nothwendig der Fall wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Platinchlorid anwendet. Man kann es dann durch Zusatz von Aether zu der Flüssigkeit niederschlagen. Setzt man den Aether in kleinen Portionen zu, so bemerkt man, dafs der Niederschlag sich verändert. Zuletzt erhält man an der Stelle des eben besprochenen Platindoppelsalzes, welches in schönen rhombischen Prismen krystallisirt, goldgelbe perlmutterglänzende ziemlich leichte Blättchen, welche das Platindoppelsalz der Monoxyäthylenbase sind. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist ausgedrückt durch die Formel $[C_2H_4O, NH_3]HCl, PtCl_2$. Das salzsaure Salz dieser Base scheidet sich von selbst aus dem Gemische der in wasserfreiem Alkohol löslichen salzsauren Salze ab, welches man in Form eines

dicken Syrups erhält, wenn man die oben erwähnte alkoholische Lösung eindampft; läfst man diesen Syrup längere Zeit stehen, so erfüllt er sich mit kleinen Krystallen, die in eine dicke Flüssigkeit eingelagert sind. Man kann diese Flüssigkeit durch rasches Waschen mit wasserfreiem Alkohol wegschaffen; die dann bleibenden Krystalle sind ganz farblos, schmelzen unterhalb 100°, und die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Die Zusammensetzung dieses salzsauren Salzes ist $[C_2H_4O, NH_3]HCl$.

Die dem Monoxäthylenamin entsprechende Monoxamylenbase $C_5H_{10}O, NH_3$ ist identisch oder isomer mit dem Cholin, einer neuerdings von Strecker in der Galle entdeckten kräftigen Base. Vielleicht läfst sich Cholin durch Behandlung von Amylenoxyd mit Ammoniak erhalten. Ich habe einige Versuche in dieser Richtung begonnen; ich füge hinzu, dafs die zwischen dem Cholin und den Oxyäthylenbasen anscheinend stattfindenden Beziehungen Strecker's Scharfsinn nicht entgangen sind.

Das salzsaure Monoxäthylenamin entsteht gleichzeitig mit dem salzsauren Salz der Dioxyäthylenbase bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf einfach-salzsauren Glycoläther (Glycol-Chlorhydrin) :

$$C_2H_5ClO + NH_3 = [C_2H_4O, NH_3]HCl$$
$$2\,C_2H_5ClO + 2\,NH_3 = [(C_2H_4O)_2, NH_3]HCl + NH_3, HCl \text{ u. s. w.}$$

Um die beiden Körper auf einander einwirken zu lassen, schliefst man sie in einen sehr starken Glaskolben ein und erhitzt diesen während einiger Stunden im Wasserbad. Nach beendigter Einwirkung dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, welcher Chlorammonium ungelöst läfst; die im Alkohol gelösten salzsauren Salze werden dann nach den oben angegebenen Verfahren von einander getrennt.

Das salzsaure Trioxäthylenamin könnte sich gleichfalls bei der Einwirkung von Ammoniak auf einfach-salzsauren Glycoläther bilden; aber ich habe nicht beobachtet, dafs es unter den Umständen, unter welchen ich operirte, entsteht.

Das Trioxäthylenamin läfst sich durch Behandlung der Lösung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd leicht im freien Zustand erhalten. Man mufs die zur Zersetzung dieses Salzes gerade nöthige Menge Silberoxyd anwenden; ein Ueberschufs des letzteren würde sich in der freien Base lösen. Diese bleibt bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume als ein dicker Syrup zurück. Vollständig getrocknet hat sie die Zusammensetzung $(C_2H_4O)_3, NH_3$.

Erhitzt man ein Gemische dieser Base mit einfach-salzsaurem Glycoläther in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad, so bilden sich bald Krystalle, über welchen eine syrupartige Flüssigkeit aufschwimmt. Mittelst Alkohol lassen sich diese beiden Producte trennen. Die Krystalle, welche sich in dieser Flüssigkeit nicht lösen, sind wieder gebildetes salzsaures Trioxäthylenamin. In der syrupartigen Flüssigkeit ist Tetroxäthylenamin $(C_2H_4O)_4, NH_3$ enthalten. Setzt man der alkoholischen Flüssigkeit eine alkoholische Lösung von Platinchlorid zu, so scheidet sich eine orangegelbe dickflüssige Masse aus, welche bald krystallinisch erstarrt. Man löst diese Krystalle in einer kleinen Menge Wasser auf, setzt wasserfreien Alkohol und dann Aether hinzu. Man erhält auf diese Art schöne dunkelgoldgelbe Blättchen von der Zusammensetzung $[(C_2H_4O)_4, NH_3]HCl, PtCl_2$.

Das salzsaure Tetroxäthylenamin enthält die Elemente des Trioxäthylenamins und des einfach-salzsauren Glycoläthers:

$$C_2H_5ClO + (C_2H_4O)_3, NH_3 = [(C_2H_4O)_4, NH_3]HCl;$$

es scheint sich somit bei dem eben besprochenen Vorgang durch directes Zusammentreten dieser beiden Substanzen zu

bilden. Das regenerirte salzsaure Trioxäthylenamin ist ohne Zweifel ein secundäres Product, entstanden durch die Einwirkung der Trioxyäthylenbase auf den einfach-salzsauren Glycoläther gemäfs der Gleichung :

$$(C_2H_4\Theta)_3,\ NH_3 + C_2H_5Cl\Theta = [(C_2H_4\Theta)_3,\ NH_3]HCl + C_2H_4\Theta.$$

Das frei gewordene Aethylenoxyd kann zu einem anderen Theil der Trioxyäthylenbase treten, um die Tetroxyäthylenbase zu bilden. In der That kommt dem Aethylenoxyd, wie wir sogleich sehen werden, diese Eigenschaft zu. Bevor ich jedoch hierauf eingehe, scheint es nothwendig, die oben dargelegten Beobachtungen zusammenzufassen. Vier Oxyäthylenbasen wurden beschrieben, nämlich :

$(C_2H_4\Theta),\ NH_3$	Monoxäthylenamin.
$(C_2H_4\Theta)_2,\ NH_3$	Dioxäthylenamin
$(C_2H_4\Theta)_3,\ NH_3$	Trioxäthylenamin
$(C_2H_4\Theta)_4,\ NH_3$	Tetroxäthylenamin.

Wie ich schon früher *) hervorgehoben habe, lassen sich diese Basen auf den Typus Ammoniak, oder auf den gemischten Typus Wasser und Ammoniak beziehen. Sie lassen sich (mit Ausnahme der vierten Base) als dem Typus Ammoniak zugehörig betrachten, wenn man annimmt, dafs das zweiatomige Aethylenoxyd 1 At. Wasserstoff des Ammoniaks fixiren kann um einatomig zu werden :

$$(C_2H_4\Theta)'' + H = (C_2H_5\Theta)'.$$

Nach dieser Hypothese lassen sich die salzsauren Salze dieser Basen in folgender Weise schreiben :

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5\Theta)'\\H_3\end{matrix}\right\}N,Cl \qquad \left.\begin{matrix}(C_2H_5\Theta)'_2\\H_2\end{matrix}\right\}N,Cl \qquad \left.\begin{matrix}(C_2H_5\Theta)'_3\\H\end{matrix}\right\}N,Cl \qquad (C_2H_5\Theta)'_4\}N,Cl.$$

Aber man kann diese Basen auch von gemischten Typen Wasser und Ammoniak $\left.\begin{matrix}nH_2\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_n\\N\end{matrix}$ ableiten und folgende Formeln für sie annehmen :

*) Répertoire de chimie pure, Février 1860.

$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\N\end{matrix}$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''_2\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\N\end{matrix}$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\N\end{matrix}$.

Die im Nachstehenden darzulegenden Thatsachen scheinen zu Gunsten der letzteren Betrachtungsweise zu sprechen.

Das Aethylenoxyd vereinigt sich direct mit wasserfreiem Trioxäthylenamin. Die Vereinigung geht bei gewöhnlicher Temperatur in Zeit einiger Stunden, beim Erwärmen rascher vor sich. Merkwürdiger Weise kann diese Vereinigung nach mehreren Verhältnissen statthaben; nicht nur 1 Mol. sondern 2, 3 und 4 Mol. Aethylenoxyd können zu 1 Mol. der wasserfreien Trioxyäthylenbase treten, um sauerstoffhaltige Basen von immer zunehmender Complication, aber immer schwächer werdendem basischem Character zu bilden. Doch stellen diese Basen noch die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers her und neutralisiren die Salzsäure unter Bildung zäher, in wasserfreiem Alkohol löslicher salzsaurer Salze, und diese salzsauren Salze vereinigen sich noch mit Platinchlorid zu Doppelsalzen. Aber letztere krystallisiren nicht mehr, sondern trocknen im leeren Raum zu rothen gummiartigen Massen ein; sie sind löslich in verdünntem Alkohol und die am Complicirtesten zusammengesetzten selbst in wasserfreiem Alkohol; Aether fällt sie aus dieser Lösung. Sie lassen sich nur schwierig von einander trennen, und ihre Eigenschaften laden wenig zu ihrer genaueren Untersuchung ein. Doch lassen die von mir ausgeführten Analysen keinen Zweifel über die Existenz der Polyoxyäthylenbasen. Wir finden also hier die merkwürdige Eigenschaft der zweiatomigen Radicale wieder, sich in Verbindungen anzuhäufen. Ohne in die Einzelnheiten meiner Versuche eingehen zu wollen, führe ich hier nur an, dafs ich durch Zusatz von Aethylenoxyd zu der Trioxyäthylenbase erst die Tetroxyäthylenbase erhielt; letztere nimmt dann wieder Aethylenoxyd auf, unter Bildung der

Pentoxyäthylenbase. Ich habe Platindoppelsalze analysirt, deren Zusammensetzung sehr nahezu den Formeln

$$(\mathrm{C_2H_4O})_5,\ \mathrm{NH_3},\ \mathrm{HCl},\ \mathrm{PtCl_2}\ \text{und}$$
$$(\mathrm{C_2H_4O})_7,\ \mathrm{NH_3},\ \mathrm{HCl},\ \mathrm{PtCl_2}$$

entspricht. Es ist übrigens begreiflich, dafs dieses successive Zufügen von Aethylenoxyd sich in der Wirklichkeit nicht so glatt und scharf, gleichsam Schritt für Schritt, ausführen läfst, wie ich es hier der Deutlichkeit der Darlegung halber voraussetze. In der Wirklichkeit bilden sich Gemische von Basen, deren schwierige Trennung, in der Form von Platindoppelsalzen durch fractionirte Fällung, man ausführen mufs.

Jedenfalls sieht man, dafs diese letzten Basen, wenn sie auch Stickstoff enthalten und deutlich alkalisch sind, nicht mehr zusammengesetzte Ammoniake sein können; es ist unmöglich, sie auf den Typus Ammoniak zu beziehen. Man mufs hieraus schliefsen, dafs auch unter den natürlich vorkommenden Basen solche existiren können, welche nicht zusammengesetzte Ammoniake sind, d. h. welche man nicht als vom Ammoniak durch Substitution sich ableitend betrachten kann.

Ueber die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure;

von *Hermann Kolbe.*

Seit Piria's Entdeckung, dafs das Asparagin und die Asparaginsäure durch salpetrige Säure in Aepfelsäure umgewandelt werden, gelten diese beiden Körper fast allgemein als Amide der Aepfelsäure, das Asparagin als das Diamid, und

die Asparaginsäure als die Aminsäure derselben, im gleichen Sinne, wie man das Oxamid als Diamid und die Oxaminsäure als Aminsäure der Oxalsäure betrachtet.

Diese Betrachtungsweise hat Manches für sich, und wird auch noch durch die der Bildung von Oxaminsäure aus saurem oxalsaurem Ammoniak scheinbar analoge Umwandlung des sauren äpfelsauren Ammoniaks in Asparaginsäure, oder wenigstens in einen Körper, welcher beim Kochen mit Salzsäure Asparaginsäure liefert, unterstützt. Gleichwohl erweist sie sich bei genauerer Erwägung als unrichtig. Fehling*) hat schon vor Kurzem diese Frage von verschiedenen Seiten beleuchtet und jener Auffassung einmal die Beobachtung von Pasteur**) entgegengehalten, dafs das wirkliche Diamid der Aepfelsäure, das aus Aepfelsäureäther und Ammoniak gewonnene Malamid, mit dem Asparagin nur isomer aber nicht identisch ist, sodann auch mit Recht hervorgehoben, dafs das Asparagin und die Asparaginsäure in ihrem Verhalten gegen kochende Kalilauge von dem Oxamid und der Oxaminsäure, mit denen sie verglichen sind, wesentlich abweichen.

Das Oxamid und die Oxaminsäure, wie alle analog zusammengesetzte Amide und Aminsäuren, werden durch Kochen mit mäfsig starker, meist schon mit verdünnter wässeriger Kalilauge, leicht und vollständig in Ammoniak und die betreffenden Säuren zerlegt. Die Asparaginsäure theilt diese Eigenschaft der Aminsäuren nicht, denn erst beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie unter totaler Zerstörung ihren Stickstoff in Form von Ammoniak aus; auch das Asparagin verliert beim Kochen selbst mit starker Kalilauge nur die Hälfte seines Stickstoffs, während es sich bekanntlich in Asparagin-

---

*) Handwörterbuch der Chemie, 2. Auflage, II, 382 ff., Art. Asparaginsäure.

**) Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 457.

säure verwandelt. Eine Auflösung von Asparagin in überschüssiger wässeriger Kalilauge von der Stärke, wie man sie zur Füllung des Liebig'schen Kaliapparates bei der Elementaranalyse benutzt, entwickelt beim Kochen sofort eine reichliche Menge Ammoniak. Nach einiger Zeit hört diese Ammoniakentwickelung ganz auf; erst wenn nach weiter fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit so weit concentrirt ist, dafs sie beim Erkalten zu einer festen Masse gesteht, giebt sie aufs Neue Ammoniak (nicht wie ich erwartete Aethylamin) in grofser Menge aus; noch später entweicht Wasserstoff.

Diese Wahrnehmung bestärkt die schon von Fehling ausgesprochene Vermuthung, dafs das eine Stickstoffatom im Asparagin in anderer resp. innigerer Verbindung enthalten sei, als das andere. Welche verschiedene Functionen diese beiden Stickstoffatome im Asparagin haben, und welche überhaupt die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure ist, diese Frage läfst sich, wie ich glaube, bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft leicht und allseitig befriedigend beantworten.

Fafst man die Zusammensetzung, die Eigenschaften, Entstehungsweisen und Zersetzungen der Asparaginsäure scharf ins Auge, so erkennt man leicht, dafs diese Säure zu der Klasse der von den Aminsäuren wesentlich verschiedenen Amidosäuren gehört, und dafs sie ein Derivat nicht der Aepfelsäure, sondern der Bernsteinsäure ist. Sie ist Amidobernsteinsäure und enthält ein Atom Amid an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Radical der Bernsteinsäure. Zu der Asparaginsäure steht das Asparagin in ähnlicher Beziehung wie die Succinaminsäure zur Bernsteinsäure; das Asparagin ist die Aminsäure der Amidobernsteinsäure, d. h. Amidobernsteinsäure, welche eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Amid substituirt enthält, also Amidosuccinaminsäure. Auch kann man das Asparagin, was ganz mit jener

Auffassung zusammenfällt, als amidirte Succinaminsäure bezeichnen, zu welcher es in dem gleichen Verhältnifs steht, wie die amidirte Bernsteinsäure (die Asparaginsäure) zur Bernsteinsäure. Diesen Beziehungen geben folgende Formeln*) einen symbolischen Ausdruck :

$2HO . (C_4H_4) \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right] O_2$ Bernsteinsäure.

$HO . (C_4H_4) \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right] H_2N,\ O$ Succinaminsäure.

$2HO . C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right] O_2$ Asparaginsäure (Amidosuccinsäure).

$HO . C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right] H_2N,\ O$ Asparagin (Amidosuccinaminsäure).

Die Asparaginsäure, als Amidobernsteinsäure, erfährt durch salpetrige Säure die nämliche Veränderung, wie die Amidoessigsäure. Diese erzeugt damit Oxyessigsäure, jene Oxybernsteinsäure (Aepfelsäure); beide werden aufserdem gleich schwer von Kalilauge zersetzt. Dafs das Asparagin das eine Amidatom durch Kochen mit Kalilauge so leicht verliert, das andere aber eben so fest gebunden enthält, wie die Asparaginsäure, beweist hinlänglich, wie schon Fehling bemerkt, dafs beide verschiedene Functionen haben. Es ist im Asparagin das ein extraradicales Sauerstoffatom der Asparaginsäure vertretende Amid, welches nach Art der Aminsäuren bei Behandlung mit Alkalien sich leicht wieder gegen Sauerstoff austauscht.

Die Vermuthung, dafs die Asparaginsäure, gleich dem ihr correspondirenden Alanin, beim Erhitzen in Kohlensäure und Aethylamin zerfallen möge, hat sich nicht bestätigt. Sie erleidet bei 250°C. noch keine Veränderung, und zerlegt sich in höherer Temperatur, wie bekannt, vollständig unter Verkohlung und Ausgabe von Cyanammonium oder Blausäure. Die

---

*) Vgl. diese Annalen CXIII, 314 und 324.

organischen Dicarbonsäuren verhalten sich wie in mancher anderen so auch in dieser Beziehung von den correspondirenden Monocarbonsäuren verschieden.

Nach den über die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren Bd. CXIII, Seite 300 entwickelten Principien mufs die Asparaginsäure, da sie zwei extraradicale Sauerstoffatome enthält, eine zweibasische Säure sein, als welche Liebig sie auf Grund der Zusammensetzung ihres Silbersalzes auch von Anfang an aufgefafst hat. Dafs sie von den Alkalien nicht zwei Atome zu sättigen vermag, ist bei ihren sehr schwach sauren Eigenschaften wenig befremdend. Gleichwie das Glycocoll, Alanin, Leucin und gar das Taurin, überhaupt die Amidosäuren von den primären Säuren dadurch in bemerkenswerther Weise sich unterscheiden, dafs sie kaum noch als Säuren anzusprechen sind, und gröfstentheils sogar basische Eigenschaften haben, so ist auch bei der Asparaginsäure der saure Character der Bernsteinsäure durch den Eintritt von Amid für Wasserstoff in dem Grade abgeschwächt, dafs sie eben sowohl mit Säuren wie mit Basen chemische Verbindungen eingeht. Diese nämliche Eigenschaft theilt mit der zweibasischen Asparaginsäure das Asparagin; nur ist letzteres, da es blofs *ein* extraradicales Sauerstoffatom besitzt, eine schwache einbasische Säure.

Ich bin darüber aus, für die Annahme, dafs die Asparaginsäure Amidobernsteinsäure sei, noch einen weiteren Beleg beizubringen, nämlich zu versuchen, sie aus der Monobrombernsteinsäure durch Behandlung mit Ammoniak in gleicher Weise zu erzeugen, wie das Alanin aus der Chlorpropionsäure und das Taurin aus der Chloräthylschwefelsäure sich bildet. Ich werde das Ergebnifs dieses Versuchs demnächst mittheilen.

Ueber die specifische Wärme einiger einfachen Körper;

von *V. Regnault* *).

Im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über die specifische Wärme der starren einfachen Körper theilt Regnault Bestimmungen dieser Eigenschaft für einige Elemente mit, welche Er früher nicht in hinreichender Menge oder genügender Reinheit erhalten konnte. Wir verweisen hier, was die Verbesserungen an Regnault's Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme (wie früher nach der Mengungsmethode) betrifft, auf die Abhandlung, und stellen nur die für die einzelnen Elemente erhaltenen Resultate zusammen.

Magnesium. — Ein etwa 92 Grm. schweres Stück Magnesium, durch Reduction von Chlormagnesium mittelst Natrium in hoher Temperatur erhalten, wurde zu den Versuchen angewendet. Zwei Bestimmungen ergaben die spec. Wärme des Magnesiums zwischen 98° und 23° = 0,2466 u. 0,2533; das Mittel, 0,2499, giebt mit dem Atomgewicht Mg = 12 das Product 3,00, welche Zahl sich derjenigen sehr nähert, die im Durchschnitt für die meisten starren Elemente als Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht gefunden wurde. Regnault betrachtet die Formel MgO für die Magnesia als durch die spec. Wärme des Magnesiums bestätigt.

Lithium. — Ein nicht ganz 1 Grm. schweres Kügelchen von Lithium, von Debray nach Bunsen's Verfahren dargestellt, diente zu drei Versuchen, welche die spec. Wärme dieses Metalls, zwischen 100° und 27°, = 0,9412; 0,9405;

---

*) Im Auszug aus Ann. chim. phys. [3] LXIII, 5.

0,9407, im Mittel = 0,9408 ergaben. Das Product aus dieser Mittelzahl mit dem gewöhnlich angenommenen Atomgewicht Li = 6,4 ist 6,02; Regnault sieht darin einen weiteren Beweis für seine schon früher aus der spec. Wärme des Chlorlithiums abgeleitete Schlufsfolgerung, dafs das Atomgewicht des Lithiums halb so grofs, als gewöhnlich geschieht, anzunehmen und die Formel des Lithions (analog wie Er es für Kali und Natron vorgeschlagen) Li_2O zu schreiben sei.

Osmium. — Von Chapuis dargestelltes, durch Reduction des Chlordoppelsalzes von Osmium und Ammonium in Wasserstoffgas und starkes Zusammendrücken des reducirten Metalls erhaltenes Osmium ergab die spec. Wärme zwischen 98° und 19° = 0,03113; das Product mit dem Atomgewicht Os = 99,5 ist = 3,10, das für das Osmium angenommene Atomgewicht und die Formel OsO_5 für die Osmiumsäure bestätigend.

Rhodium. — Von Chapuis möglichst rein dargestelltes Rhodium, durch Erhitzen des Chlordoppelsalzes von Rhodium und Ammonium erhalten und durch starkes Zusammenpressen vereinigt, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 20° = 0,05522 u. 0,05532, im Mittel = 0,05527, welche letztere Zahl mit dem Atomgewicht Rh = 52,2 das Product 2,89 giebt; Regnault vermuthet, dafs die spec. Wärme in Folge eines Rückhalts an Iridium in dem untersuchten Rhodium etwas zu klein gefunden wurde. Eine in der Pariser Münze geschlagene Medaille aus Rhodium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97° und 11° = 0,05742 u. 0,05865, im Mittel = 0,05803, welche letztere Zahl mit dem Atomgewicht Rh = 52,2 das Product 3,03 giebt.

Iridium. — Von Chapuis dargestelltes, durch Glühen von Chloriridiumkalium mit kohlensaurem Natron reducirtes und nach dem Auswaschen durch starkes Zusammenpressen zu Einer Masse vereinigtes Iridium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 21° = 0,04200 u. 0,04173,

im Mittel = 0,04186, welche Zahl mit dem Atomgewicht Ir = 98,7 das Product 4,13 ergiebt; Regnault betrachtet dieses Iridium als noch durch die im Platinerz es begleitenden Metalle von kleinerem Atomgewicht und gröfserer spec. Wärme verunreinigt. — Von Debray dargestelltes, nach Dessen Ansicht höchstens noch etwas Ruthenium enthaltendes Iridium, das durch Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen zu Einer Maſse vereinigt war, ergab die spec. Wärme zwischen 99° und 17° in zwei Versuchen = 0,03246 u. 0,03273, im Mittel = 0,03259, welche Mittelzahl mit dem Atomgewicht Ir = 98,7 das Product 3,22 giebt. Regnault vermuthet, dafs letzteres Iridium noch etwas Ruthenium enthalten habe, und die spec. Wärme dieses Metalls in ganz reinem Zustande kleiner sei als 0,0325.

Mangan. — Ein von Rousseau durch Reduciren von natürlichem Hyperoxyd im Kohletiegel erhaltenes, geschmolzen gewesenes Stück Mangan, welches sehr spröde war, krystallinische Textur zeigte und beträchtlich viel Kohlenstoff und Silicium enthielt, ergab die spec. Wärme zwischen 98 und 20° = 0,1332, welche Zahl mit dem Atomgewicht Mn = 27,6 das Product 3,68 giebt. Von Brunner nach dem von Letzterem angegebenen Verfahren *) dargestelltes, durch Zusammenschmelzen vereinigtes Mangan, welches sich unter dem Hammer platt schlagen liefs, beim Feilen schöne Politur annahm, übrigens doch einen geringen Siliciumgehalt erkennen liefs, ergab bei zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97° und 14° = 0,1207 u. 0,1227, im Mittel = 0,1217, welche Mittelzahl mit dem Atomgewicht Mn = 27,6 das Product 3,36

*) Durch Reduction aus Fluormangan mittelst Natrium; vgl. diese Annalen CII, 330. Brunner selbst fand so dargestelltes, durch Zusammenschmelzen vereinigtes Mangan sehr spröde und so hart, dafs es den bestgehärteten Stahl ritzt.

giebt. Nach Regnault's Vermuthung ist die spec. Wärme des ganz reinen Mangans = 0,114 etwa.

Nickel. — Von Rousseau durch heftiges Glühen (in dem Gebläsefeuer) eines in einem irdenen Tiegel eingeschlossenen Gemenges von Nickeloxydul und Chlorammonium erhaltenes Nickel — durch Schmelzen vereinigte Massen, die sich unter dem Hammer ausplatten und leicht feilen liefsen — ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97° und 17° = 0,10659 u. 0,10845, im Mittel 0,10752, welche Zahl mit dem Atomgewicht Ni = 28 das Product 3,01 giebt. Von Dumas übergebenes und von Diesem als sehr rein betrachtetes Nickel, welches kugelförmige Massen bildete, ergab in fünf Versuchen die spec. Wärme zwischen 97° und 12° = 0,10970; 0,11169; 0,11100; 0,11071; 0,11112, im Mittel = 0,1108, welche Mittelzahl mit dem Atomgewicht Ni = 28 das Product 3,10 giebt.

Kobalt. — Von Rousseau, durch heftiges Glühen eines Gemenges von Kobaltoxydul und Chlorammonium im Gebläsefeuer, dargestelltes Kobalt, welches zu geschmolzenen Massen vereinigt, hämmerbar und leicht zu feilen war, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97° und 12° = 0,10113 und 0,10075, im Mittel = 0,10094, welche Zahl mit dem Atomgewicht Co = 28 das Product 2,83 giebt; Regnault vermuthet, dafs dieses Nickel noch einen anderen Körper enthielt. — Von Dumas mitgetheiltes und von Diesem als rein betrachtetes Nickel hatte theilweise die Form runder Kugeln, theilweise die kleiner Barren; es liefs sich kalt ausplatten und leicht feilen. Die kugelförmigen Massen ergaben in vier Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 10° = 0,10494; 0,10593; 0,10653; 0,10740, im Mittel = 0,10620, welche Zahl mit dem Atomgewicht Co = 28 das Product 2,97 giebt. Die barrenförmigen Massen ergaben in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97° und 8° = 0,10772 u.

0,10682, im Mittel = 0,10727, welche letztere Zahl mit dem Atomgewicht Co = 28 das Product 3,00 giebt.

Wolfram, welches von Rousseau durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur dargestellt war, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 12° = 0,03358 u. 0,03326, im Mittel = 0,03342, welche Zahl mit dem Atomgewicht W = 92 das Product 3,07 giebt.

Silicium. — Um zur Entscheidung darüber, welches Atomgewicht dem Silicium beizulegen sei, beizutragen, hat Regnault die spec. Wärme dieses Elementes untersucht, und zwar sowohl die des nach Sainte-Claire Deville's Verfahren dargestellten krystallisirten Siliciums, als auch die des durch Schmelzen des ersteren bei sehr hoher Temperatur erhaltenen.

Von Deville erhaltenes krystallisirtes Silicium ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 19° = 0,1655; 0,1686; 0,1679, im Mittel = 0,1673. Von Rousseau dargestelltes krystallisirtes Silicium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 15° = 0,1757 u. 0,1767, im Mittel = 0,1762; in einer anderen Operation dargestelltes in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100° und 12° = 0,1712; 0,1751; 0,1722, im Mittel = 0,1742. Sehr schön krystallisirtes, von Caron dargestelltes*) Silicium endlich ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100° und 21° = 0,17811; 0,17986; 0,17818, im Mittel = 0,1787. Die Durchschnittszahl aus diesen vier Mittelresultaten (0,1673; 0,1762; 0,1742; 0,1787) giebt 0,1774 als die spec. Wärme des krystallisirten Siliciums.

Von Deville erhaltenes geschmolzenes Silicium, welches einen gut vereinigten Barren bildete aber nicht frei von ein-

*) Vgl. S. 245.

geschlossener glasiger Substanz war, ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 21° = 0,1568; 0,1533; 0,1571, im Mittel = 0,1557. Von Caron erhaltenes, zu Einer anscheinend ganz homogenen Masse zusammengeschmolzenes Silicium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 99° und 11° = 0,1611 u. 0,1648, im Mittel = 0,1630. Eine gröfsere Menge von Caron dargestellten Siliciums, das in mehrere kleine Barren gegossen war, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100° und 21° = 0,1755 u. 0,1738, im Mittel = 0,1747, und nach dem Zusammenschmelzen zu einer einzigen Masse in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 99° und 22° = 0,1732 u. 0,1767, im Mittel = 0,1750. Dem geschmolzenen Silicium kommt hiernach dieselbe spec. Wärme zu wie dem krystallisirten.

Aber diese spec. Wärme giebt mit keinem der Atomgewichte, welche für das Silicium vorgeschlagen worden sind, das Product, welches sonst aus dem Atomgewicht eines starren Elementes und der spec. Wärme desselben folgt. Es ist das Product von 0,176 mit

Si = 21,3 (wo Kieselsäure = SiO_3) = 3,75;
Si = 14,2 („ „ „ SiO_2) „ 2,50;
Si = 7,1 („ „ „ SiO) „ 1,25.

Nach Regnault wäre somit anzunehmen, entweder dafs der Kieselsäure keine der bisher für sie vorgeschlagenen Formeln zukomme, oder dafs das krystallisirte Silicium kein einfacher Körper sei, sondern noch einen bisher unbeachtet gebliebenen Bestandtheil enthalte, oder endlich dafs das Silicium eine Ausnahme von der sonst für die Atomgewichte und specifischen Wärmen der Elemente stattfindenden Gesetzmäfsigkeit mache. Regnault macht darauf aufmerksam, dafs diese Gesetzmäfsigkeit für das Silicium existirte, wenn man die Formel der Kieselsäure Si_2O_5 schriebe, wo das

Atomgewicht Si = 17,75 und das Product aus dem Atomgewicht in die spec. Wärme = 3,12 wäre; Er hebt hervor, was allenfalls sich für diese Formel der Kieselsäure anführen liefse und dafs dieselbe nach dem für mehrere Verbindungen des Siliciums Bekannten nicht wohl annehmbar ist. Er erwähnt endlich noch der Möglichkeit, dafs das Silicium bezüglich der spec. Wärme ähnliche Anomalien zeige, wie Er sie für den Kohlenstoff in den verschiedenen Zuständen desselben nachgewiesen, und dafs die spec. Wärme des krystallisirten oder des geschmolzenen Siliciums nicht diejenige sei, welche diesem Element in seinen Verbindungen zukommt.

Bor. — Für die drei Modificationen, welche für Bor unterschieden worden sind*) — amorphes, graphitartiges und krystallisirtes Bor — wurden Versuche zur Ermittelung der spec. Wärme ausgeführt.

Die Versuche mit amorphem Bor ergaben kein sicheres Resultat. Wurde solches Bor, durch Schlagen in einem Stahlmörser zu Scheiben zusammengeprefst, zur Ermittelung seiner spec. Wärme stark abgekühlt und dann in wärmeres Wasser getaucht, so entwich eine grofse Menge Luft, die bei der niedrigen Temperatur absorbirt worden war, und machte das Resultat des Versuches unsicher. Wurde im Gegentheil das Bor in einem von Wasserdampf umgebenen Raume erhitzt, um dann in kälteres Wasser getaucht zu werden, so erhöhte sich seine Temperatur bis über 100°, in Folge theilweiser Oxydation zu Borsäure. Bei drei Versuchen, wo die Menge der gebildeten Borsäure bestimmt und bezüglich der bekannten spec. Wärme der letzteren, aber nicht bezüglich der Wärmewirkungen bei der Bildung von Borsäurehydrat und dem Lösen desselben in Wasser, in Rechnung genommen wurde, ergab sich die spec. Wärme des amorphen Bors =

*) Vgl. diese Annalen CI, 113 und CV, 67.

0,4053; 0,3483; 0,3598, welche Zahlen unter sich wenig übereinstimmen und nach Regnault nicht einmal als die spec. Wärme des amorphen Bors annäherungsweise gebend zu betrachten sind. — Als das amorphe Bor, um es weniger leicht oxydirbar zu machen, zu Scheiben zusammengeprefst längere Zeit in Wasserstoffgas bei 200° erhalten wurde, zeigte es keine Aenderung seines Aussehens, aber dann an die Luft gebracht entzündete es sich und verbrannte es zu Borsäure, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser; das amorphe Bor hatte hiernach beim Erkalten im Wasserstoffgas grofse Mengen desselben condensirt, welche sich dann in Berührung mit der Luft entzündeten.

Von Debray dargestelltes graphitartiges Bor ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100° und 17° = 0,2299; 0,2275; 0,2481, im Mittel = 0,2352.

Krystallisirtes Bor, von Deville erhalten, ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 10° = 0,2657; 0,2552; 0,2657, im Mittel = 0,2622. Ein von Rousseau dargestelltes Präparat, mit Flufssäure behandelt aber doch vielleicht noch etwas Aluminium enthaltend, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98° und 12° = 0,2280 u. 0,2226, im Mittel = 0,2253. Ein drittes, von Debray dargestelltes Präparat ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100° und 14° = 0,2584 u. 0,2564, im Mittel = 0,2574.

Regnault betrachtet nur die für das krystallisirte Bor erhaltenen Resultate als etwas Vertrauen verdienend und setzt die spec. Wärme desselben = 0,250; diese letztere Zahl giebt mit dem Atomgewicht B = 10,9 (nach welchem der Borsäure die Formel BO_3 zukommt) das Product 2,73. Diese Zahl nähert sich dem für andere starre Elemente als Product aus dem Atomgewicht in die spec. Wärme gefundenen Zahlen; doch betrachtet Regnault diese annähernde Uebereinstimmung nicht als einen Beweis dafür, dafs der Borsäure wirk-

lich die Formel BO_3 zukomme, sofern das krystallisirte Bor wohl noch ein anderes Element enthalten könne, welches die spec. Wärme des Bors erheblich abändere.

Ueber die Darstellung des krystallisirten Siliciums;

von *H. Caron.*

Regnault theilt in seiner Abhandlung über die specifische Wärme einiger einfachen Körper *), deren Resultate im Vorstehenden mitgetheilt sind, ein von Caron beschriebenes Verfahren mit, Silicium in ganz besonders glänzenden und deutlichen Krystallen zu erhalten. Da diefs Verfahren von dem im Princip ähnlichen, welches H. Sainte-Claire Deville und Caron früher **) beschrieben, in der Art der Ausführung verschieden ist, lassen wir es hier folgen.

Man macht ein Gemenge von 300 Th. getrocknetem Fluorsiliciumkalium, 400 Th. gekörntem Zink, 80 Th. Natrium in kleinen Stücken; diese Mengenverhältnisse sind nicht die unbedingt nothwendigen, scheinen aber die beste Ausbeute an Silicium zu ergeben. Dieses Gemenge trägt man in einen Tiegel ein, welchen man, eben so wie den Deckel desselben, zu starkem Rothglühen erhitzt hat. Es erfolgt lebhafte Einwirkung; doch mufs man manchmal, wenn der Deckel nicht stark genug erhitzt war, das Gemenge mit dem Rohr einer irdenen Pfeife in den Tiegel eindrücken. Sobald das Ganze in gutem Flusse ist, nimmt man den Tiegel heraus und läfst ihn erkalten. Es ist ganz nothwendig, dafs die

*) Ann. chim. phys. [3] LXIII, 26.

**) Diese Annalen CIV, 232.

Operation rasch ausgeführt werde, weil sonst zu befürchten ist, dafs der Tiegel durchlöchert werde und so ein Theil des Zinks und des Siliciums verloren gehe.

Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und die darin befindliche Zinkmasse herausgenommen, welche gut vereinigt ist wenn die Operation richtig ausgeführt war; das krystallisirte Silicium findet sich fast ganz an dem oberen Theile. Man beseitigt alle Stückchen des Tiegels und die Schlacken, welche der Zinkmasse etwa noch anhängen, und schmilzt diese in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur, so dafs nur das Zink flüssig wird und das Silicium ungeschmolzen bleibt. Man giefst das geschmolzene Zink ab und körnt es dabei, um es für eine neue Operation zu verwenden; in dem Tiegel bleiben die Siliciumkrystalle mit etwas anhängendem Zink. Dieser Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche das Zink und vorhandenes Eisen auflöst und das krystallisirte Silicium noch etwas bleihaltig (wenn das angewendete Zink nicht ganz rein war) zurückläfst. Man beseitigt das Blei durch Kochen der Krystalle mit concentrirter Salpetersäure; man wascht gut aus, und mittelst Flufssäure beseitigt man dann das Siliciumoxyd und etwa noch vorhandene Stückchen des Tiegels. Man wascht nochmals und trocknet. So erhält man reines krystallisirtes Silicium.

Will man dieses Silicium schmelzen, so braucht man es nur mit etwas Fluorsiliciumkalium zu mengen und in einen doppelten Tiegel zu bringen, worin man es mit einer starken Schichte grob gepulverten weifsen Glases überdeckt. Man erhitzt während einiger Zeit auf eine zum Schmelzen von Gufseisen hinreichende Temperatur; man nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, und wenn er eben aufhören will zu glühen, taucht man ihn in kaltes Wasser um das Glas leichter zerreiblich zu machen. Man zerschlägt alsdann den Tiegel mit grofser Vorsicht und findet eine geschmolzene Masse von

Silicium umgeben von Glas, welches sich mittelst eines Hammers und einer Spitze von gehärtetem Stahl leicht wegnehmen läfst. Um die Siliciummasse noch vollständiger zu reinigen, mufs man sie längere Zeit mit concentrirter Flufssäure kochen lassen; man ist dann gewifs, die etwa noch vorhandenen Stückchen Schlacke, wenn diese nicht gerade ganz von Silicium umgeben sind, beseitigt zu haben.

Das geschmolzene wie das krystallisirte Silicium wird durch eine Mischung von Salpetersäure und Flufssäure angegriffen; diese Mischung ist die einzige Säure, in welcher es sich auflöst.

Ueber die ammoniakalischen Kobaltbasen;

von *C. Weltzien.*

H. Schiff hat in dem Januarhefte 1862 dieser Annalen in seinem Aufsatze : „Zur Geschichte der ammoniakalischen Kobaltbasen" eine historische Zusammenstellung der über diese Verbindungen erschienenen Arbeiten gegeben. Unter diesen befindet sich auch meine im Jahre 1855 verfafste Abhandlung : „Ueber die Ammoniummolecule der Metalle", in welcher ich für diese Verbindungen Formeln aufgestellt hatte. Dagegen scheint Schiff meine „systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen" (Braunschweig 1860) nicht zu kennen.

Seite XIX ff. der schon im December 1858 geschriebenen Einleitung dieses Buches habe ich aber, von der Dreiatomigkeit des $\overset{\prime\prime\prime}{Co}$ ausgehend, für die Kobaltamine Formeln aufgestellt, welche mit den von Schiff vorgeschlagenen genau übereinstimmen. Wenn nun Schiff die „überraschende Einfachheit" hervorhebt, welche durch diese Art der Formuli-

rung jener Körper, rücksichtlich der Beziehungen, in welchen sie zu einander stehen, sich zeigt, so bin ich mit ihm vollkommen einverstanden; nur erlaube ich mir, die Priorität für mich in Anspruch zu nehmen, da ich diese Beziehungen zuerst hervorgehoben habe.

An derselben Stelle machte ich ferner einen Vorschlag, wie der Begriff der Polyamine festgestellt werden und wie deren rationelle Formulirung geschehen sollte.

Da mein Buch, wie es scheint, sehr wenig verbreitet ist, so erlaube ich mir die betreffenden Stellen hier anzuführen. Zunächst sage ich Seite XVII :

„Was den Typus 2, 3, 4 u. s. w. Mol. Ammoniak betrifft, so liefse sich gegen die Gerhardt'sche Schreibweise desselben einwenden, dafs die ihm entsprechenden Ammoniummolecule eine ungewöhnliche Formel erhalten :

$$N^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\\H\end{matrix}\right. \qquad N^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\\H\end{matrix}\right. \qquad N^4\left\{\begin{matrix}H^4\\H^4\\H^4\\H\end{matrix}\right.$$

und dieser Ausdruck eigentlich eine Mehratomigkeit bezeichnet, d. h. die Fähigkeit, mit mehreren Moleculen Salzsäure und Platinchlorid sich zu verbinden. Da nun wirklich mehratomige Ammoniake vorkommen und diese Verbindungen alle durch Substitution von H durch NH^4 geschrieben werden können, d. h. Typus Biammoniak als Monammoniak, Triammoniak als Mono- und Biammoniak, Tetrammoniak als Mono-, Bi- und Triammoniak :

$$N^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}NH^4\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$N^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}NH^4\\NH^4\\H\end{matrix}\right. = N^2\left\{\begin{matrix}NH^4.H\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

$$N^4\left\{\begin{matrix}H^4\\H^4\\H^4\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}NH^4\\NH^4\\NH^4\end{matrix}\right. = N^2\left\{\begin{matrix}NH^4.H\\NH^4.H\\H^2\end{matrix}\right. = N^3\left\{\begin{matrix}NH^4.H^2\\H^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

so wäre eine Bezeichnungsweise nach der wirklichen Atomigkeit die rationellere und diese würde durch die Anzahl der Stickstoffatome, welche sich vor der Klammer befinden, angezeigt."

Ferner führe ich Seite XIX an :

„Dreiatomige Ammoniummolecule, also solche, welche sich mit 3 Mol. Salzsäure oder 3 Mol. Platinchlorid verbinden, sind unter den

organischen Verbindungen keine bekannt, wohl aber können das Luteokobalt und Roseokobalt als derartige betrachtet werden.

Luteokobaltchlorid mit Platinchlorid	Roseokobaltchlorid mit Platinchlorid
$Co^2Cl^3,\ 6\,NH^3 + 3\,PtCl^2 + 6\,aq.$	$Co^2Cl^3,\ 5\,NH^3 + 3\,PtCl^2 + 8\,aq.$
oder	oder
$\left.\begin{array}{c} N^6\left\{\begin{array}{l} H^6 \\ H^6 \\ H^6 \end{array}\right. \\ \hline \overset{'''}{Co}{}^2 \end{array}\right\} Cl^3 + 3\,PtCl^2 + 6\,aq.$	$\left.\begin{array}{c} N^5\left\{\begin{array}{l} H^5 \\ H^5 \\ H^5 \end{array}\right. \\ \hline \overset{'''}{Co}{}^2 \end{array}\right\} Cl^3 + 3\,PtCl^2 + 8\,aq.$

Oder nach der wirklichen Atomigkeit geschrieben:

$$\left.\begin{array}{c} N^3\left\{\begin{array}{l} NH^4 . H^2 \\ NH^4 . H^2 \\ NH^4 . H^2 \end{array}\right. \\ \hline \overset{'''}{Co}{}^2 \end{array}\right\} Cl^3 + 3\,PtCl^2 + 6\,aq. \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{c} N^3\left\{\begin{array}{l} NH^4 . H^2 \\ NH^4 . H^2 \\ H^3 \end{array}\right. \\ \hline \overset{'''}{Co}{}^2 \end{array}\right\} Cl^3 + 3\,PtCl^2 + 8\,aq.$$

Ferner Seite XXI:

„So leitet sich das Purpureokobalt von 1 Mol. Salzsäure und einem zweiatomigen Ammoniumchlorür ab:

$$\left.\begin{array}{l} Cl \\ H \end{array}\right\} + N^2\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Cl^2,$$

in welchem 3 At. Wasserstoff durch das dreiatomige $\overset{'''}{Co}{}^2$ ersetzt sind:

$$Co^2Cl^3,\ 5\,NH^3 + 2\,PtCl^2 \quad \text{oder} \quad \underbrace{Cl\Big\} + N^2\left\{\begin{array}{l} NH^4 . H \\ NH^4 . H \\ NH^4 . H \end{array}\right\}}_{\overset{'''}{Co}{}^2.} Cl^2 + 2\,PtCl^2$$

Die Verbindungen des Xanthokobalts werden am zweckmäfsigsten von dem gemischten Typus salpetrige Säure und einem zweiatomigen Ammoniummolecul abgeleitet werden:

$$\left.\begin{array}{l} NO^2 \\ H \end{array}\right\} O^2 + N^2\left\{\begin{array}{l} NH^4 . H \\ NH^4 . H \\ NH^4 . H \\ H^2 \end{array}\right\} Cl^2 + 2\,PtCl^2 \ \text{o.} \ \underbrace{NO^2\Big\} O^2 + N_2\left\{\begin{array}{l} NH^4 . H \\ NH^4 . H \\ NH^4 . H \end{array}\right\}}_{\overset{'''}{Co}{}^2.} Cl^2 + 2\,PtCl^2$$

Schliefslich gab ich an genannter Stelle eine Zusammenstellung der bis zu jener Zeit bekannten wirklichen Polyamine,

einer Gruppe von Körpern, deren Anzahl durch die classischen Untersuchungen Hofmann's allerdings sehr vermehrt worden ist und welche dadurch ein besonderes Interesse gewonnen haben.

Carlsruhe, den 11. Januar 1862.

Ueber die Radicale der aromatischen Alkohole (des Benzoë-, Cumin- und Anisalkohols);

von *S. Cannizzaro* und *A. Rossi* *).

Die Einwirkung der Alkalimetalle auf die Chlorwasserstoffsäure-Aether des Benzoëalkohols (Benzylalkohols) und des Cuminalkohols ist ganz analog derjenigen, welche diese Metalle auf die Chlorwasserstoffsäure-Aether der Alkohole von der Form $C_nH_{2n+2}O$ ausüben. Man erhält in der That die Radicale der aromatischen Alkohole.

Radical des Benzoëalkohols. Benzäthyl oder Benzyl. — Läfst man überschüssiges Natrium auf den Chlorwasserstoffsäure-Aether des Benzoëalkohols (das Chlorbenzyl) einwirken und erwärmt auf 100°, so färbt sich das Metall blauviolett, während die Flüssigkeit gelbe Färbung und taigige Consistenz annimmt. Schüttelt man das Gemische mit wasserfreiem Aether, so löst sich alle organische Substanz auf, und das Natrium bleibt mit der blauen Verbindung überzogen als Rückstand. Bei der Einwirkung von Feuchtigkeit entfärbt sich die letztere Verbindung, und man hat zuletzt nur ein Gemenge von Natrium, Chlornatrium und Natronhydrat.

---

*) Compt. rend. LIII, 541.

Bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt eine gelbliche ölige Substanz, die nach einiger Zeit in Blättchen und Nadeln krystallisirt. Diefs ist das Radical des Benzoëalkohols im unreinen Zustand. Zur Reinigung desselben prefst man es zwischen Fliefspapier, wo eine kleine Menge einer öligen Substanz beseitigt wird, und läfst es dann zwei- oder dreimal aus starkem Alkohol krystallisiren. Das Benzäthyl oder Benzyl $(C_7H_7)_2$ ist ein weifser, deutlich krystallisirter Körper. Er schmilzt und erstarrt zwischen 51°,5 und 52°,5, und siedet ohne Zersetzung gegen 284°; die destillirte Substanz ist ganz weifs und rein. Dieser Körper ist unlöslich in reinem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und noch löslicher in siedendem Alkohol; er löst sich reichlich in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Aus der beim Sieden gesättigten alkoholischen Lösung scheidet er sich beim Erkalten derselben in Nadeln ab; beim langsamem freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt er in Blättern oder in Prismen, die wie Salpeterkrystalle an einander gewachsen und gestreift sind.

Radical des Cuminalkohols. Cuminäthyl oder Cuminyl. — Die Einwirkung des Natriums auf den Chlorwasserstoffsäure-Aether des Cuminalkohols geht unter Wärmeentwicklung vor sich; das Metall überzieht sich mit einer violettblauen Verbindung; die organische Substanz färbt sich gelblich und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Man löst sie in Aether und erhält durch Verdampfen der Lösung als Rückstand das Cuminäthyl oder Cuminyl krystallisirt, noch mit einer kleinen Menge eines gelben Oels verunreinigt, von welchem man es leicht durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol befreit. Dieses Radical ist eine weifse Substanz, die sowohl beim Erkalten der siedend gesättigten alkoholischen

Lösung als auch beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in breiten dünnen perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in kaltem und noch leichter in siedendem Alkohol, in grofser Menge auch in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Es siedet ohne merkliche Zersetzung bei einer oberhalb 360° liegenden Temperatur. Seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel $(C_{10}H_{13})_2$.

Radical des Anisalkohols. — Nach unseren Versuchen verhält sich der Chlorwasserstoffsäure-Aether des Anisalkohols gegen Natrium in derselben Weise, wie die im Vorstehenden betrachteten Chlorwasserstoffsäure-Aetherarten. Die Einwirkung vollendet sich schon in der Kälte. Schüttelt man das Product der Einwirkung mit Aether und dampft die ätherische Lösung ein, so erhält man einen weifsen krystallinischen Körper, welcher das sauerstoffhaltige Radical des Anisalkohols sein mufs. Wir hatten nicht genug Substanz zu unserer Verfügung, um diese Vermuthung durch die Analyse bestätigen zu können.

Da wir die Radicale zweier homologen Alkohole, des Benzoëalkohols und des Cuminalkohols, deutlich krystallisirt erhielten, erschien es uns als sehr wichtig, dafs sie einer vergleichenden krystallographischen Untersuchung unterworfen werden. Wir glaubten hierfür Nichts Besseres thun zu können, als den geschickten Krystallographen Quintino Sella um die krystallographische Bestimmung der genannten Substanzen zu bitten. Wir veröffentlichen hier die von ihm uns mitgetheilten Resultate; er selbst wird seine, noch weiter fortzusetzenden Untersuchungen später ausführlicher bekannt machen.

Das Radical des Benzoëalkohols bildet undeutlich begrenzte Blätter und schwierig zu messende Zusammenwach-

sungen von Prismen, die dem monoklinometrischen System angehören. Es ist annähernd 100, 101 = 30°; 010, 111 = 48°; 001, 101 = 48°,5. Beobachtet sind die Flächen 001, 101, $\bar{1}$01, 110, $\bar{1}$03. Der blattförmige Habitus beruht auf dem Vorherrschen von $\bar{1}$01. Die Krystalle sind spaltbar nach 110 und, doch weniger deutlich, nach 010. Die optischen Axen liegen in der Symmetrie-Ebene, und auf den Blättern $\bar{1}$01 sieht man bei Anwendung des Polarisations-Mikroscops eine Reihe von Ringen, deren Axe von einer auf 101 rechtwinkelig stehenden Linie um etwa 19° abweicht.

Das Radical des Cuminalkohols bildet sehr dünne Blätter, deren Seitenflächen zu bestimmen unmöglich war. Sie gehören gleichfalls dem monoklinometrischen System an, denn man sieht im Polarisations-Mikroscop eine Reihe von Ringen, deren Axe von der zum Blättchen perpendicularen Linie um etwa 12° abweicht. Die Ebene der optischen Axen ist einer der seitlichen Spaltungsrichtungen der Blätter parallel; aber es findet eine Verschiedenheit zwischen diesen Blättern und denen des Benzoëalkohol-Radicals insofern statt, als bei den letzteren die Richtung der gröfsten optischen Elasticität rechtwinkelig auf der Ebene der optischen Axen steht, während sie bei den Blättern des Cuminalkohol-Radicals dieser Ebene parallel ist. Dieser Verschiedenheit ungeachtet darf man man wohl schliefsen, dafs die Krystallformen beider Substanzen ziemlich grofse Aehnlichkeit zeigen; denn man kennt eine grofse Zahl wirklich isomorpher Körper, deren optische Charactere entgegengesetztes Zeichen haben.

Ueber die Einwirkung des Bromäthylens auf Pyridin;

von *J. Davidson**).

Pyridin findet sich bekanntlich unter den Producten der trockenen Destillation von Steinkohlen, gewisser Arten bituminöser Schiefer, und thierischer Substanzen. Das Pyridin, welches mir zu meinen Versuchen diente, war aus Steinkohlentheer erhalten und durch Destillation vom Picolin getrennt; es siedete constant bei 118^0,5 C.

Ein Gemische von Pyridin und Bromäthylen färbt sich allmälig dunkler und wird zuletzt braun; hierbei scheiden sich jedoch keine Krystalle ab. Andererseits geht die Einwirkung bei 100^0 rasch vor sich; nach Verlauf von drei Stunden ist das Gemische zu einer fast schwarzen krystallinischen Masse umgewandelt, aus welcher sich durch succescives Behandeln mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol eine schöne, in seideglänzenden Tafeln krystallisirende Bromverbindung erhalten läfst. Bei der Darstellung dieser Bromverbindung ist es rathsam, dem Gemische der wasserfreien Substanzen etwa $^1/_5$ oder $^1/_6$ seines Volums an Alkohol zuzusetzen, und in zugeschmolzenen Röhren zu digeriren; die ganze Flüssigkeit erstarrt dann zu einer seideartigen krystallinischen Masse, die nur sehr wenig gefärbt ist.

Diese krystallinische Bromverbindung ist äufserst löslich in Wasser; es gelang mir nicht, sie aus der wässerigen Lösung wieder in Krystallen zu erhalten. Sie ist leicht löslich in siedendem aber nur wenig löslich in kaltem Alkohol; die siedend gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer perlglänzenden krystallinischen Masse. Gröfsere und durchsichtige Krystalle lassen sich aus verdünnter Lö-

---

*) Proceedings of the Royal Society XI, 261.

sung erhalten, aber niemals waren sie deutlich genug ausgebildet um eine krystallographische Bestimmung zuzulassen.

Die einfachste Formel, welche den bei der Analyse dieser Bromverbindung gefundenen Zahlen entspricht, ist C_6H_7NBr, aber die Bildungsweise der neuen Verbindung zeigt in unzweideutigster Weise, dafs diese Formel verdoppelt werden mufs, und dafs die Zusammensetzung und das Moleculargewicht dieser Substanz durch $C_{12}H_{14}N_2Br_2$ auszudrücken ist.

Das Pyridin ahmt sonach das Triäthylamin und Triäthylphosphin bezüglich des Verhaltens zu Bromäthylen nach, sofern die neue Bromverbindung durch das Zusammentreten von 1 Mol. des letzteren mit 2 Mol. Pyridin entsteht :

$$C_2H_4Br_2 + 2C_5H_5N = C_{12}H_{14}N_2Br_2.$$

Die Constitution des Pyridins selbst ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Wir wissen nur, dafs diese Substanz ein tertiäres Monamin ist; die Natur der darin den Wasserstoff ersetzenden Radicale ist noch unbekannt. Das Pyridin läfst sich, in Uebereinstimmung mit dem was wir jetzt über es wissen, durch die Formel $(C_5H_5)'''N$ ausdrücken, und die moleculare Construction der neuen Bromverbindung durch die Formel :

$$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_5H_5)'''N\\(C_5H_5)'''N\end{matrix}\right]''Br_2.$$

Die Zusammensetzung der Bromverbindung fand in der Analyse der entsprechenden Chlorverbindung und des Platindoppelsalzes Bestätigung.

Chlorverbindung. — Durch Behandlung der Bromverbindung mit Chlorsilber erhält man die entsprechende Chlorverbindung als eine krystallisirbare, äufserst leicht lösliche Substanz von der Zusammensetzung :

$$C_{12}H_{14}N_2Cl_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_5H_5)'''N\\(C_5H_5)'''N\end{matrix}\right]''Cl_2.$$

Platindoppelsalz. — Die Lösung des eben beschriebenen Salzes giebt mit Platinchlorid einen blafsgelben, anscheinend

amorphen Niederschlag, welcher in Wasser und in Alkohol unlöslich, in siedender concentrirter Salzsäure nur wenig löslich ist; aus der letzteren Lösung scheidet sich beim Abkühlen derselben das darin enthaltene Platindoppelsalz fast vollständig in kleinen glänzenden gelben Tafeln ab, deren Zusammensetzung gefunden wurde :

$$\Theta_{12}H_{14}N_2Pt_2Cl_6 = \left[(\Theta_2H_4)'' \begin{matrix}(\Theta_5H_5)'''N \\ (\Theta_5H_5)'''N\end{matrix}\right]'' Cl_2, 2PtCl_2.$$

Die Lösung der Bromverbindung giebt, wenn man auf sie frisch gefälltes Silberoxyd in der Kälte einwirken läfst, eine durchsichtige farblose, stark alkalische Flüssigkeit, welche die entsprechende Base, nämlich das Aethylendipyridyldiammonium-Hydrat

$$\Theta_{12}H_{16}N_2\Theta_2 = \left.\begin{matrix}[(\Theta_2H_4)''\,2(\Theta_5H_5)'''N_2]'''N_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

enthält. Dafs diese Verbindung in der Lösung enthalten ist, läfst sich leicht dadurch darthun, dafs man letztere mit Salzsäure neutralisirt und Platinchlorid zusetzt, wo sich das eben erwähnte blafsgelbe Platindoppelsalz ausscheidet, dessen Identität auch noch durch die Analyse festgestellt wurde.

Die Hydrate der zweiatomigen Pyridinderivate sind bei Weitem weniger beständig, als Prof. Hofmann's äthylirte Basen in der Stickstoff- und Phosphorreihe. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und rascher beim Kochen, färbt sich die Lösung der freien Base röthlich, violett und zuletzt rubinroth, und scheidet nach einiger Zeit ein braunes Pulver ab, während zu gleicher Zeit ein eigenthümlicher, dem des Heliotrops ähnlicher Geruch entwickelt wird. Ich habe die bei dieser Veränderung der Pyridinverbindung statthabenden Vorgänge noch nicht genauer untersucht.

Die hier mitgetheilten Versuche wurden in Prof. Hofmann's Laboratorium ausgeführt.

Ausgegeben den 8. Februar 1862.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXI. Bandes drittes Heft.

Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist;

von *Peter Griefs.*

Dritte Abhandlung.

Die vor einiger Zeit von mir veröffentlichten Untersuchungen über die Einführung des Stickstoffs für Wasserstoff in organische Amidoverbindungen beschränken sich ausschliefslich auf Körper, die dem Säuretypus zugerechnet zu werden pflegen. Es bot sich naturgemäfs die Aufgabe, die Allgemeinheit der von mir aufgefundenen Reaction auch an den organischen Basen zu erproben. Ich habe zunächst solche gewählt, welche zu den Amidosäuren der aromatischen Säuren in nächster Beziehung stehen. Eingedenk der Thatsache, dafs die salpetrige Säure nur dann stickstoffsubstituirte Körper erzeugt, wenn sie auf Verbindungen einwirkt, in welchen die Gruppe NH_2 als Wasserstoff vertretend anzunehmen ist, hoffte ich hier um so eher ein günstiges Resultat zu erhalten, als die erwähnten Basen, wie z. B. das Anilin, als amidirte Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können, deren Zusammensetzung sich von der der betreffenden Amidosäuren nur durch den Mindergehalt von C_2O_4 unterscheidet.

$$\underbrace{C_{14}H_5(NH_2)O_4}_{\text{Amidobenzoësäure}} - C_2O_4 = \underbrace{C_{12}H_5(NH_2)}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_7(NH_2)O_6}_{\text{Amidoanissäure}} - C_2O_4 = \underbrace{C_{14}H_7(NH_2)O_2}_{\text{Anisidin.}}$$

Meine Erwartungen sind in vollem Mafse bestätigt worden. Ich habe durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die den aromatischen Amidosäuren entsprechenden Basen neue Stickstoffverbindungen erhalten, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten in wohl characterisirter Parallele zu den Diazosäuren stehen.

Diazo-Amidobenzol $C_{24}H_{11}N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_4N_2 \\ C_{12}H_5(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man Anilin [Amidobenzol = $C_{12}H_5(NH_2)$] *) in der sechs- bis zehnfachen Menge gewöhnlichen Alkohols, und leitet in die stets kalt zu haltende Lösung so lange einen schwachen Strom von salpetriger Säure, bis alles Anilin verschwunden ist. Dieser Punkt läfst sich am besten dadurch erkennen, dafs man von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit auf ein Uhrglas bringt, und be-

---

*) Man hat bisher das Anilin als Phenylamin = $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$ aufgefafst. Diese Ansicht ist nicht mehr haltbar. Ich habe mich überzeugt, dafs die Chloride, welche den Phenylsäuren entsprechen, bei ihrer Einwirkung auf Ammoniak Verbindungen geben, die in keiner Weise mit den gleich zusammengesetzten Anilinen zu vergleichen sind. Es sind eben wahre Amide, die sich bei Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme von Wasser sogleich wieder in die ursprüngliche Phenylsäure und Ammoniak zerlegen. Nur wenn das Anilin, wie oben geschehen, als Amidobenzol = $C_{12}H_5(NH_2)$ betrachtet wird, lassen sich alle in dieser Abhandlung zu besprechenden Erscheinungen naturgemäfs erklären. Ich werde auf die rationelle Constitution des Anilins in einer späteren Abhandlung noch einmal zurückkommen; hier möchte ich noch erwähnen, dafs das Toluidin folgerichtig als Amidotoluol = $C_{14}H_7(NH_2)$ und das Anisidin als Amidoanisol = $C_{14}H_7(NH_2)O_2$ aufgefafst werden mufs.

obachtet, ob der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende ölige Rückstand zu einer harzig krystallinischen Masse erstarrt. Oft, namentlich bei Sommertemperatur, tritt diese Erstarrung erst spät ein. In diesem Falle läfst sich die Beendigung der Reaction leicht erkennen, wenn man prüft, ob der erwähnte ölige Rückstand in schwacher Essigsäure unlöslich ist. Ist dieses der Fall, so mufs das Einleiten der salpetrigen Säure sofort unterbrochen werden, weil eine weitere Zufuhr einen Theil der gewünschten Substanz in neue Producte überführen würde. Die jetzt braunroth gefärbte alkoholische Flüssigkeit enthält neben Diazo-Amidobenzol, selbst wenn man genau nach der angegebenen Vorschrift operirt, eine gröfsere oder geringere Menge anderer Producte, deren Entstehen sämmtlich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin bedingt ist. Diese sind : Phenylsäure, Benzol, ein neuer Körper, welchen ich Salpetersäure-Diazobenzol nenne, salpetersaures und salpetrigsaures Anilin, vielleicht auch noch unverändertes Anilin. Um diese Körper zu beseitigen, giefst man die gesammte braunrothe alkoholische Lösung in eine grofse Menge Wasser, in welchem sogleich der gröfste Theil des Diazo-Amidobenzols als braune, ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse niederfällt, woraus nach längerem Stehen sich noch eine geringe Menge in gelben Krystallen absetzt. Trennt man jetzt den krystallinischen Niederschlag und die ausgeschiedenen Krystalle durch Filtration von der Mutterlauge, so bleiben die oben erwähnten Nebenproducte fast vollständig in Lösung. Das auf dem Filter zurückbleibende rohe Diazo-Amidobenzol wird zunächst durch Pressen zwischen Fliefspapier vollständig von der Mutterlauge befreit, dann einigemale mit kaltem Weingeist gewaschen und schliefslich zwei- bis dreimal aus heifsem Weingeist umkrystallisirt, wobei man es endlich in gold-

gelben Blättchen erhält, die vollständig rein zur Analyse sind.

I. 0,2053 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei der Verbrennung*) 0,5505 Grm. C_2O_4 und 0,1055 Grm. HO.

II. 0,2935 Grm. gaben 51,1 CC. Stickstoff bei 0° und 760mm Druck = 0,06421 Grm.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der aufgestellten Formel : $C_{24}H_{11}N_3$, wie folgende Zusammenstellung ergiebt :

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	73,10	73,13
H_{11}	11	5,58	5,70
N_3	42	21,32	21,88
	197	100,00.	

Die Bildung des Diazo-Amidobenzols läfst sich durch folgende Gleichung versinnlichen :

$$\underbrace{2(C_{12}H_5NH_2)}_{\text{Amidobenzol}} + NO_3 = \underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol.}} + 3HO$$

Eigenschaften. — Das Diazo-Amidobenzol krystallisirt in goldgelben stark glänzenden Blättchen, selten in Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, schwer löslich in kaltem Alkohol. Von Aether wird es in jedem Verhältnifs aufgenommen. Es schmilzt bei 91° C.**) zu einem rothbraunen Oel, welches erst gegen 50° C. wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur wird es unter rascher Gasentwickelung zersetzt. Werden gröfsere Mengen bis gegen 200° erhitzt, so erfolgt heftige Explosion. Das Diazo-Amidobenzol hat weder Geruch noch Geschmack. Schwachen Säuren gegenüber verhält es sich

---

*) Fast alle in dieser Abhandlung aufgeführten Verbrennungen sind mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei ausgeführt worden.

**) Corrigirt, wie alle in dieser Abhandlung aufgeführten Schmelzpunkte.

als ein völlig indifferenter Körper. Sie vermögen es nicht zu lösen, wogegen starke Säuren es unter Entbindung von Stickstoff mit Leichtigkeit zersetzen. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dafs die ursprünglichen, wohlausgeprägten basischen Eigenschaften des Anilins durch die theilweise Vertretung seines Wasserstoffs durch Stickstoff bedeutend afficirt sind. Das Diazo-Amidobenzol ist in der That nicht mehr fähig, mit Säuren irgend welche salzartige Verbindung zu bilden, und nur in dem Verhalten gegen Platinchlorid und salpetersaures Silber, mit denen es Doppelverbindungen eingeht, zeigt sich, dafs der basische Character noch nicht vollständig verschwunden ist.

Salzsaures Diazo-Amidobenzol-Platinchlorid $C_{24}H_{11}N_3$, HCl, $PtCl_2$. — Man erhält es leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diazo-Amidobenzol mit Platinchlorid versetzt, welches etwas Salzsäure enthält, wobei es sich sogleich in röthlichen kleinen Nadeln oder Prismen ausscheidet. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und zur vollständigen Reinigung tüchtig mit Alkohol gewaschen. In letzterem, sowie auch in Wasser und Aether, sind sie beinahe unlöslich. Ihr Geruch ist stark aromatisch. Sie sind sehr unbeständig und zersetzten sich an feuchter Luft liegend nach und nach, wie es scheint unter Bildung von Phenylsäure. Bei starkem Erhitzen verpuffen sie, wefshalb sich ihr Platingehalt nicht durch einfaches Glühen bestimmen liefs. Die Analyse dieses Doppelsalzes hat nachstehende Zahlen ergeben.

0,5785 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5005 Grm. C_2O_4 = 0,114 Grm. HO.

0,6615 Grm. eben so getrocknet gaben nach dem Zersetzen durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und nachherigem Glühen 0,213 Grm. Pt.

Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der aufgestellten Formel :

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	23,63	23,60
H_{13}	13	2,13	2,19
N_3	42	6,90	—
Cl_6	213	34,95	—
Pt_2	197,4	32,39	32,20
	609,4	100,00.	

Diazo-Amidobenzol und salpetersaures Silber. — Vermischt man die alkoholische Lösung beider Körper, so entsteht sofort ein grünlich-gelber voluminöser Niederschlag, welcher sich beim Trocknen leicht schwärzt und sehr zusammenschrumpft. Die Zusammensetzung der Verbindung nähert sich der Formel $C_{24}H_{11}N_3, NAgO_6$ *).

Zersetzungsproducte des Diazo-Amidobenzols.

Zersetzung durch Salzsäure. — Wird Diazo-Amidobenzol mit starker Salzsäure, die mit etwas Aether überschichtet ist, erwärmt, so spaltet es sich unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Atomen Wasser für zwei Atome Stickstoff nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol}} + 2\,HO + HCl = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N, HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + N_2$$

*) Sie ist schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ihr Silbergehalt schwankte zwischen 31,9 und 33,8 pC. Die Formel $C_{24}H_{11}N_3$, $NAgO_6$ verlangt 29,4 pC. Ag. Neben der Bildung der Doppelverbindung scheint das salpetersaure Silber zu gleicher Zeit eine tiefer eingreifende Zersetzung der ursprünglichen Verbindung zu bedingen. Verdampft man nämlich die alkoholische Mutterlauge der Silberverbindung, so erhält man als Rückstand eine schwache Base, die in prachtvoll violetten Blättchen krystallisirt, und in ihren übrigen Eigenschaften sich ganz an die Anilinfarbstoffe anreiht, welche für den Augenblick in der Technik eine so hohe Wichtigkeit erlangt haben. Dieser Körper soll genauer untersucht werden.

Das salzsaure Anilin findet sich in der wässerigen Salzsäure, während die Phenylsäure von dem Aether aufgenommen wird. Ich habe weder die Phenylsäure noch das Anilin analysirt. Beide Körper etablirten sich genügend durch ihre wohlbekannten Eigenschaften; dagegen habe ich die Menge des bei dieser Zersetzung auftretenden Stickstoffs quantitativ bestimmt.

0,499 Grm. in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst gaben beim Erhitzen in einem durch Kohlensäure luftleer gemachten Kölbchen, aus welchem die Gase in ein Mefsrohr entwichen, das mit Kalilauge gefüllt war, 54,3 CC. Stickgas bei 0° und 760^{mm} Druck, = 0,06823 Grm. Stickstoff.

	Obige Gleichung verlangt	Gefunden
N	14,21	13,67.

Es ist höchst wahrscheinlich, dafs sich das Diazo-Amidobenzol bei Einwirkung von wasserfreier Salzsäure nach folgender Gleichung zersetzt :

$$\underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol.}} + 2HCl = \underbrace{C_{12}H_5Cl}_{\text{Chlorbenzol}} + \underbrace{C_{12}H_7N, HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + N_2$$

Diese Zersetzung würde dann ganz derjenigen analog sein, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure durch Salzsäure erleidet.

Einwirkung von Brom auf Diazo-Amidobenzol. — Nimmt man eine nicht zu concentrirte ätherische Lösung von Diazo-Amidobenzol und versetzt diese in kleinen Portionen mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von Brom, so sieht man, wie jeder frische Zusatz eine neue Ausscheidung weifser blättchenförmiger Krystalle bewirkt. Entsteht durch Brom kein Niederschlag mehr, so werden diese weifsen Krystalle durch Filtration rasch von der Mutterlauge getrennt und so lange mit frischem Aether gewaschen, bis sie vollkommen weifs sind. Die in einer nächsten Abhandlung mitzutheilenden Analysen haben mit Bestimmtheit dargethan, dafs diese weifsen Krystalle die Bromwasserstoffverbindung eines neuen Körpers

sind, den ich Diazobenzol nenne. Die Formel dieser Doppelverbindung ist $C_{12}H_4N_2$, HBr.

Verdampft man die ätherische Mutterlauge, aus welcher jene Verbindung sich abgeschieden hat, so schiefsen weifse Nadeln an, die allen Eigenschaften nach Tribromanilin sind. Neben diesem enthält der Aether gewöhnlich noch ein schweres Oel in Lösung, welches sich allein schon durch seinen furchtbaren Geruch sofort als Brompikrin zu erkennen giebt. Dasselbe ist als secundäres Zersetzungsproduct zu betrachten, und die besprochene Umsetzung läfst sich demnach durch nachstehende Gleichung ausdrücken :

$$\underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol}} + 6\,Br = \underbrace{C_{12}H_4N_2,\,HBr}_{\text{Bromwasserstoff-diazobenzol}} + \underbrace{C_{12}H_4Br_3N}_{\text{Tribrom-anilin.}} + 2\,HBr$$

Einwirkung von salpetriger Säure. — Löst man Diazo-Amidobenzol in einer Mischung von starkem Alkohol und Aether, und behandelt man die Lösung mit salpetersäurehaltiger salpetriger Säure, so bilden sich weifse Krystalle von Salpetersäure-Diazobenzol, deren Auftreten durch nachstehende Gleichung versinnlicht wird :

$$\underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol}} + NO_3 + 2\,(NHO_6) = \underbrace{2\,(C_{12}H_4N_2,\,NHO_6)}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}} + 3\,HO.$$

Genauere Angaben über diese Zersetzung werde ich ebenfalls in einer folgenden Abhandlung machen.

Bei seiner Untersuchung über die Substitutionsproducte des Anilins hat bekanntlich Hofmann die Beobachtung gemacht, dafs der basische Character des Anilins um so mehr abgeschwächt wird, je mehr Brom-Chlor- oder Untersalpetersäure-Atome dasselbe gegen Wasserstoff eintauscht, so dafs z. B. das Tribromanilin ein völlig indifferenter Körper ist. Die schwach basischen Eigenschaften des Diazo-Amidobenzols haben bewiesen, dafs auch der Stickstoff bei seinem Eintritt

in das Anilin einen ähnlichen Einflufs, und zwar verhältnifsmäfsig in noch höherem Grade, wie Brom oder Chlor, ausübt. Es bot sich defshalb die Aufgabe, zu versuchen, ob sich wohl diese Erscheinung bei dem Brom- und Nitranilin u. s. w. wiederholen und ob man vielleicht sogar durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dibrom- und Tribromanilin Körper mit entschieden säureartigem Character erhalten würde.

In wiefern meine Versuche diese Annahme bestätigt haben, werde ich hernach ausführlicher mittheilen. Zuvörderst mögen hier einige Bemerkungen über das gechlorte und gebromte Anilin selbst Platz finden.

Einiges über die Brom- und Chlorsubstitutionsproducte des Anilins.

Nach Versuchen von Arppe*) ist das von ihm durch Zersetzung des Pyrotartranitranilids mit Kali erhaltene Nitranilin nicht identisch mit dem von Muspratt und Hofmann durch Reduction des Dinitrobenzols mit Schwefelammonium dargestellten Nitranilin. Arppe hat seine Verbindung als α Nitranilin von der Muspratt-Hofmann'schen, die er β Nitranilin nennt, unterschieden.

Die gechlorten und gebromten Aniline sind bekanntlich zuerst von Hofmann aus den betreffenden chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten des Isatins dargestellt worden.

In der neueren Zeit hat Mills**) eine Methode zur Darstellung dieser Körper beschrieben, welche sich vor der Hofmann'schen vortheilhaft auszeichnet. Sie besteht in der Ueberführung des Acetanilids in resp. Brom- oder Chloracet-

---

*) Diese Annalen XCIII, 357.

**) Proceedings of the Royal Society. (Wir geben diese Mittheilung von Mills und die Anmerkung, mit welcher sie A. W. Hofmann begleitete, als den nächstfolgenden Aufsatz. *D. R.*)

[illegible] Verbindungen,

[illegible] dieser Verbindungen mit

[illegible]

[illegible] diese so dar-
[illegible] mann'schen iden-
[illegible] Verhältnifs der
[illegible] Nitranilinen.
[illegible] gröfseres In-
[illegible] Isomerie
[illegible] Brom-
[illegible] daraus ent-
[illegible] mit aller Sorg-
[illegible] Brom- und Chlor-
[illegible] vergleichen,
[illegible] worden waren.
[illegible] Uebereinstimmung sowohl
[illegible] deren Salzen gefunden, dafs
[illegible] konnte, sie als
[illegible] — Nach Hofmann's Angabe
[illegible] 50° C. Ich habe im Gegentheil
[illegible] einer Haarröhre beobachtete Schmelz-
[illegible] Umkrystallisiren gereinigter Brom-
[illegible] Eben so wenig konnte ich die Be-
[illegible] bestätigen, dafs das nach seiner Methode
[illegible] anilin eine gröfsere Neigung habe, in Nadeln
[illegible] Ich habe es im reinen Zustande immer nur
[illegible] krystallisirt erhalten.

[illegible] Vortheile, welche die Bereitung von Brom-
[illegible] anilin nach der Mills'schen Methode bietet, wieder-
[illegible] auch, wie ich gefunden habe, wenn man Dibrom-
[illegible] Dibromanilin auf ähnliche Art darzustellen versucht. Um zu
[illegible] Zwecke und zunächst zur Darstellung des Dibromanilins
[illegible] Acetanilid in Dibromacetanilid zu verwandeln, vertheilt
man [illegible] in Wasser und fügt so lange Brom zu, bis alles Acet-

anilid in eine röthliche harzige Masse verwandelt ist. Das so entstandene rohe Dibromacetanilid kann nach Entfernung des Wassers sogleich der Destillation mit Kali unterworfen werden, wobei das Dibromanilin in Oeltropfen übergeht, die bald zu weifsen Nadeln erstarren. Von etwa beigemengtem Tribromanilin trennt man es durch Auflösen in erwärmter, mäfsig concentrirter Salzsäure, welche letzteres ungelöst läfst. Sollten Spuren von Bromanilin zugegen sein, so verdampft man die salzsaure Lösung zur Trockne und versetzt dann mit heifsem Wasser. Durch diese Operation wird das salzsaure Bromanilin nicht verändert, während das Dibromanilin seine Salzsäure verliert und in Wasser unlöslich wird, sich also durch ferneres Waschen mit Wasser vollständig vom Bromanilin befreien läfst. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Dibromanilin in Nadeln oder langen Blättchen krystallisirt. Obwohl seine Darstellung und Eigenschaften kaum noch Zweifel an seiner Identität mit der nach Hofmann's Methode dargestellten Verbindung aufkommen liefsen, so habe ich doch noch den Schmelzpunkt beider bestimmt und ihn übereinstimmend bei 79°,5 C. *) gefunden.

Auch das salzsaure Salz des von mir dargestellten Dibromanilins krystallisirt in denselben „palmzweigartigen" Formen, wie sie von Hofmann beschrieben sind. Es gab bei der Analyse nachstehende Zahlen :

0,6085 Grm. lieferten 0,303 Grm. AgCl.

	Berechnet $C_{12}H_5Br_2N, HCl$	gefunden
Cl	13,34	13,32.

Die schwach basischen Eigenschaften, welche das Dibromanilin besitzt, bewähren sich auch noch in seinem Verhalten gegen Platinchlorid, indem es damit eine in schönen gelben

*) Hofmann giebt an, dafs der Schmelzpunkt des Dibromanilins zwischen 50 und 60° liegt.

Prismen anschiefsende Verbindung eingeht, wenn man eine concentrirte salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid mischt. Diese Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch heifses Wasser unter Abscheidung von Dibromanilin zersetzt.

0,310 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0658 Grm. Pt.

	Berechnet $C_{12}H_5Br_2N, HCl, PtCl_2$	gefunden
Pt	21,59	21,23.

Um Dichloranilin vermittelst Acetanilid darzustellen, löst man letzteres in Wasser und behandelt es so lange mit einem Ueberschufs von Chlor, bis die ausgeschiedene Krystallmasse eine etwas weiche Beschaffenheit angenommen hat. Trennt man dieses rohe Dichloracetanilid*) von der Mutterlauge, so wird bei der Destillation desselben mit Kali das Dichloranilin erhalten, welches auf dieselbe Weise, wie bei dem Dibromanilin angegeben, von Beimengungen befreit werden mufs.

Das Dichloranilin krystallisirt wie die entsprechende Bromverbindung in weifsen Nadeln, welche fast unlöslich sind in Wasser, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. Ein Körper, welchen Hofmann für Dichloranilin angesprochen hat, wurde von ihm aus gechlortem Isatin dargestellt. Er erhielt ihn neben Chloranilin in so geringer Menge, dafs er nicht im Stande war, Näheres über seine Eigenschaften anzugeben, noch viel weniger konnte er seine Zusammensetzung durch eine Analyse feststellen. Ich habe aus diesem Grunde das salzsaure Salz des von mir dargestellten Dichloranilins mit Platinchlorid versetzt und das so entstehende Doppelsalz der Analyse unterworfen.

---

*) Wird dieses durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, so erhält man es in weifsen, demantglänzenden Krystallen von beträchtlicher Gröfse. Aehnlich verhält sich das Dibromacetanilid.

0,372 Grm. gaben 0,0987 Grm. Pt.

	Berechnet $C_{12}H_5Cl_2N, HClPtCl_2$	gefunden
Pt	26,81	26,53.

Das salzsaure Dichloranilin-Platinchlorid krystallisirt in gelben Prismen, welche ebenfalls leicht durch heifses Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

Diazo-Amidobrombenzol $C_{24}H_9Br_2N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_3BrN_2 \\ C_{12}H_4Br(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist viel weniger umständlich als die des Diazo-Amidobenzols. Behandelt man nämlich eine alkoholische Lösung von Bromanilin mit salpetriger Säure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Diazo-Amidobrombenzol in gelben Krystallen aus. Diese brauchen nur einmal aus warmem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um sie vollständig rein zur Analyse zu erhalten. Die so dargestellte Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,2745 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,4601 Grm. C_2O_4 = 40,35 pC. C und 0,067 Grm. HO.

Die sich ergebenden Procentzahlen entsprechen der aufgestellten Formel $C_{24}H_9Br_2N_3$, wie sich in nachstehender Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	40,56	40,35
H_9	9	2,54	2,71
Br_2	160	45,07	—
N_3	42	11,83	—
	355	100,00.	

Das Diazo-Amidobrombenzol krystallisirt in gelbrothen stark glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Aether sind. Es schmilzt bei 145° C. In seinem

übrigen Verhalten zeigt es die vollständigste Uebereinstimmung mit dem Diazo-Amidobenzol, und ist diesem noch ähnlicher wie das Bromanilin dem Anilin.

Ich habe diese Verbindung sowohl aus Bromanilin dargestellt, welches nach Hofmann aus Bromisatin gewonnen war, als auch aus solchem, welches nach der Vorschrift von Mills aus Bromacetanilid erhalten wurde. So wenig als das auf diese verschiedene Weise dargestellte Bromanilin irgend welchen Unterschied in den Eigenschaften bemerken liefs, eben so wenig konnte ein solcher bei dem diesen verschiedenen Bereitungsmethoden entsprechenden Diazo-Amidobrombenzol nachgewiesen werden*).

Salze. Diazo-Amidobrombenzol-Platinchlorid $C_{24}H_9Br_2N_3$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$. — Es scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Diazo-Amidobrombenzol mit einer Lösung von Platinchlorid in fahlgelben haarfeinen Krystallen aus, die fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Beim Erhitzen für sich verzischen sie lebhaft und hinterlassen eine wollige Masse von Platin und Kohle.

0,857 Grm. mit kohlensaurem Natron geglüht gaben 0,217 Grm. Pt.

	Berechnet $C_{24}H_9Br_2N_3$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$	gefunden
Pt	25,72	25,32.

*) In einer früheren Notiz habe ich das Gegentheil angenommen. Diese Annahme beruht auf einem Irrthum, dessen Aufklärung sich durch die Beobachtung ergab, dafs das namentlich mit harzigen Bestandtheilen verunreinigte Diazo-Amidobrombenzol in rundlichen Körnern krystallisirt, welche sich nur äufserst schwer in die schönen Nadeln oder Blättchen der reinen Verbindung verwandeln. Bei seiner ersten Darstellung aus Bromacetanilid entsprechendem Bromanilin hatte ich es aus dem angewandten Alkohol durch Wasser gefällt, wodurch, wie sich später ergab, sich demselben eine geringe Menge Harz beigemengt hatte, welche die Verschiedenheit in der Krystallisation des so dargestellten Diazo-Amidobrombenzols von der reinen, zuerst aus Hofmann'schem Bromanilin gewonnenen Verbindung bedingte, und mich veranlafste, beide als nicht identisch zu erklären.

Diazo-Amidochlorbenzol $C_{24}H_9Cl_2N_3$.

Wird genau in derselben Weise wie die Bromverbindung aus Chloranilin gewonnen, und bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, der vorigen Verbindung äufserst ähnlich. Ich habe nur ihren Schmelzpunkt bestimmt, er liegt bei 124°,5 C.

α Diazo-Amidonitrobenzol $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)N_2 \\ C_{12}H_4(NO_4)NH_2 \end{matrix}\right\}$.

Auch die Darstellung dieses Körpers ist höchst einfach. Löst man α Nitranilin in einer nicht zu grofsen Menge kalten Alkohols, so fällt beim Einleiten der salpetrigen Säure die neue Verbindung schon nach kurzer Zeit als eine gelbe krystallinische Masse aus. Wird diese von der Mutterlauge getrennt und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen, so ist sie vollkommen rein zur Analyse.

0,213 Grm. so dargestellt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,389 Grm. C_2O_4 und 0,068 Grm. HO.

Diese Resultate entsprechen der oben aufgestellten Formel $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$.

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	50,17	49,81
H_9	9	3,14	3,55
N_5	70	24,39	—
O_8	64	22,30	—
	287	100,00.	

Das α Diazo-Amidonitrobenzol fällt, wie erwähnt, bei der Darstellung als gelbe krystallinische Masse nieder, in der sich übrigens nie bestimmte Formen erkennen lassen. Gewöhnlich besteht sie aus einer Anhäufung körniger oder moosförmiger mikroscopischer Gebilde. Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gewinnt man es selten in einer bestimmten Form; nur einmal habe ich gelbe nadelförmige Krystalle erhalten, die auf ihren Flächen einen schönen violetten

Schimmer zeigten. Bei vielen anderen Krystallisationen erhielt ich es jedoch immer wieder von körniger oder moosförmiger Beschaffenheit. Das α Diazo-Amidonitrobenzol ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich selbst in kochendem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 224,5° C. zu einem rothbraunen Oele. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es unter Verbreitung eines aromatischen Geruches.

Es ist beinahe völlig indifferent; selbst mit Platinchlorid konnte ich keine Verbindung darstellen; dagegen erhält man noch in sehr verdünnter alkoholischer Lösung mit alkoholischem salpetersaurem Silber einen gelbgrünen amorphen Niederschlag.

β Diazo-Amidonitrobenzol $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3 = \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)\ N_2 \\ C_{12}H_4(NO_4)(NH_2) \end{matrix} \right\}$.

Unterwirft man β Nitranilin der Einwirkung der salpetrigen Säure in der vorher beschriebenen Weise, so beobachtet man fast genau dieselben Erscheinungen wie bei Darstellung der vorerwähnten Verbindung. Die sich ausscheidenden Krystalle, welche jedoch hier eine ganz bestimmte Form zeigen, sind in derselben Weise mit Leichtigkeit rein zu erhalten. Sie gaben bei der Analyse nachstehende Zahlen :

I. 0,396 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,727 Grm. C_2O_4 und 0,1154 Grm. HO.

II. 0,207 Grm. lieferten 0,3819 Grm. C_2O_4 und 0,0627 Grm. HO.

III. 0,282 Grm. gaben 55,2 CC. Stickgas bei 0° und 760mm Druck = 0,06936 Grm. Stickstoff.

Diese Resultate zeigen aufs Bestimmteste die Isomerie dieser Verbindung mit der vorher beschriebenen. Ich stelle auch sie der Uebersichtlichkeit wegen den theoretisch berechneten Werthen gegenüber :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{24}	144	50,17	50,18	50,32	—
H_9	9	3,14	3,24	3,26	—
N_5	70	24,39	—	—	24,60
O_8	64	22,30	—	—	—
	287	100,00.			

Das β Diazo-Amidonitrobenzol zeigt nur in wenig Punkten Verschiedenheit von der α Verbindung. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser und scheint eben so schwer löslich in Alkohol und Aether zu sein. Auch in dem Verhalten gegen Reagentien scheinen beide Verbindungen, soweit vorläufige Versuche entscheiden konnten, übereinzustimmen. Dagegen liegt der Schmelzpunkt des β Diazo-Amidonitrobenzols bei 195°,5, also 29° niedriger, als der des α Diazo-Amidonitrobenzols. Auch in der Krystallform sind beide Verbindungen characteristisch verschieden. Die α Verbindung krystallisirt wie angegeben in der Regel in kleinen körnigen oder moosförmigen Gebilden, während das β Diazo-Amidonitrobenzol schon bei seiner Bereitung, wenn auch in kleinen, so doch in der Regel in bestimmt ausgeprägten, rubinrothen oder rothgelben Prismen niederfällt, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether bedeutend vergröfsern lassen.

Diazo-Amidodibrombenzol $C_{24}H_7Br_4N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_2Br_2\ N_2 \\ C_{12}H_3Br_2(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Leitet man in eine selbst sehr verdünnte alkoholische Lösung von Dibromanilin salpetrige Säure, so erhält man das Diazo-Amidodibrombenzol als einen voluminösen hellgelben Niederschlag, der sich unter dem Mikroscop in ein Haufwerk verfilzter Nadeln auflöst. Durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol werden diese vollständig rein; die zu den nachstehenden Analysen verwandten Portionen sind jedoch noch einmal aus Aether umkrystallisirt worden.

I. 0,4943 Grm. gaben 0,509 Grm. C_2O_4 und 0,0675 Grm. HO.
II. 0,363 Grm. gaben 0,373 Grm. C_2O_4 und 0,061 Grm. HO.
III. 0,241 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3555 Grm. AgBr.

Diese Ergebnisse stimmen mit der Formel $C_{24}H_7Br_4N_3$ genügend überein.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{24}	144	28,07	28,09	28,02	—
H_7	7	1,36	1,52	1,87	—
Br_4	320	62,38	—	—	62,77
N_3	42	8,19	—	—	—
	513	100,00.			

Das Diazo-Amidodibrombenzol krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen es selbst beim Kochen sehr schwer löslich ist, in der Regel in feinen, goldgelben, verfilzten Nadeln, welche bei 167°,5 C. schmelzen, sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Verpuffung zersetzen. Es zeigt grofse Neigung, in verschiedenartigen Formen zu krystallisiren. Läfst man eine alkoholische Lösung desselben langsam an der Luft eindunsten, so erhält man sehr häufig gelbbraune Körner, die einen goldgelben Bruch von strahlig-krystallinischem Gefüge zeigen. Einigemale und unter nicht genau genug fixirten Bedingungen wurde aus nicht absolut reinem Dibromanilin ein Diazo-Amidodibrombenzol gewonnen, welches beim Umkrystallisiren aus Aether in aufserordentlich schönen, gelb- oder rubinrothen, wohlausgebildeten Prismen krystallisirte. Da diese von den gelben Nadeln so characteristisch verschiedene Form dem Dibromanilin entsprach, das aus Dibromisatin dargestellt worden war, so wäre ich trotz des früher über das Dibromanilin Gesagten beinahe geneigt gewesen, den Grund der Verschiedenheit in dem auf verschiedene Art dargestellten Dibromanilin zu suchen. Ich habe mich jedoch sehr bald überzeugt, dafs die schönen rothen Krystalle *), deren

*) Ihr Schmelzpunkt wurde bei 167°,5 C. gefunden, also bei derselben Temperatur, wie der der gelben Nadeln.

Analyse oben unter II. aufgeführt ist, sich beim weiteren Umkrystallisiren aus Aether ebenfalls in die goldgelben haarfeinen Nadeln verwandeln.

Diazo-Amidodichlorbenzol $C_{24}H_7Cl_4N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_2Cl_2N_2 \\ C_{12}H_3Cl_2(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Diese Verbindung wird genau auf dieselbe Art wie die vorher beschriebene aus Dichloranilin dargestellt. Sie gab, durch Umkrystallisiren aus Aether vollkommen gereinigt, bei der Verbrennung nachfolgende Zahlen :

0,351 Grm. lieferten 0,5555 Grm. C_2O_4 und 0,076 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	42,98	43,15
H_7	7	2,09	2,41
Cl_4	142	42,39	—
N_3	42	12,54	—
	335	100,00.	

Das Diazo-Amidodichlorbenzol krystallisirt auch in haarfeinen Nadeln, die sich jedoch von der Bromverbindung durch ihre hellschwefelgelbe Farbe unterscheiden. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich selbst in heifsem Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 126°,5 C.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigen das Diazo-Amidodibrombenzol und das Diazo-Amidodichlorbenzol die gröfste Uebereinstimmung mit den früher beschriebenen stickstoffsubstituirten Anilinderivaten, indem sie unter denselben Bedingungen ganz entsprechende Zersetzungsproducte liefern. Auch besitzen sie noch die Fähigkeit, mit salpetersaurem Silber Niederschläge zu bilden, wenn auch im Uebrigen ihr basischer Character vollständig verschwunden ist. Sie bilden keine Platindoppelsalze mehr; sie besitzen viel eher den Character einer Säure, als den einer Base, da sie sich mit Leichtigkeit in alkoholischer Kalilauge zu einer gelbrothen Flüssigkeit lösen,

aus der durch Zusatz von Säure die ursprüngliche Verbindung wieder unverändert ausgefällt wird. Salze von bestimmter Zusammensetzung sind nicht darstellbar. Wässerige Kalilauge wirkt nicht auf diese Körper ein.

Aus Obigem erhellt, dafs, wenn man so sagen darf, der acidirende Einflufs, welchen der Stickstoff bei seinem Eintritt für Wasserstoff in das Anilin ausübt, sich in gleichem Grade auch bei dessen Substitutionsproducten wiederholt. Ordnet man das Anilin und seine brom-, untersalpetersäure- u. s. w. haltigen Derivate nach ihren basischen Eigenschaften in eine Reihe, so entspricht in der That jedem Gliede dieser Reihe eine Diazodoppelverbindung, deren basische Eigenschaften sich um den acidirenden Werth von einem Atom Stickstoff, von den basischen Eigenschaften des betreffenden Anilinkörpers unterscheiden.

Wenn schon das dem Dibromanilin entsprechende Diazo-Amidodibrombenzol deutlich saure Eigenschaften zeigt, so war ein Körper, bei dem der säureartige Character vollends ausgeprägt sein mufste, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tribromanilin zu erwarten. Ich habe mannichfache Versuche angestellt, um einen solchen zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Die salpetrige Säure übt unter keinerlei Umständen die geringste Wirkung auf Tribromanilin.

Obgleich von vornherein kaum zu bezweifeln war, dafs die in dem Vorhergehenden beschriebenen, mit der Anilingruppe angestellten Versuche, bei ihrer Wiederholung mit analog zusammengesetzten Basen zu ganz entsprechenden Resultaten führen würden, so habe ich es doch nicht unterlassen, diese Analogie experimentell zu bestätigen.

Diazo-Amidotoluol $C_{28}H_{15}N_3 = \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_6\,N_2 \\ C_{14}H_7(NH_2) \end{matrix} \right\}$.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man Toluïdin [Amidotoluol = $C_{14}H_7(NH_2)$] in wenig starkem Alkohol und versetzt die Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Aether. Nach kurzem Einleiten der salpetrigen Säure färbt sich die ursprünglich beinahe farblose Flüssigkeit gelb. Man prüft, ob jetzt ein Tropfen dieser Lösung beim Verdunsten gelbe Nadeln hinterläfst. Ist dieses der Fall, so unterbricht man die Operation und läfst die Alkohol-Aethermischung freiwillig verdunsten, worauf alsbald gelbe nadelförmige Krystalle erscheinen, die man mit etwas kaltem Alkohol wascht und schliefslich noch aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse Zahlen, welche die Formel $C_{28}H_{15}N_3$ bestätigen.

0,185 Grm. gaben 0,507 Grm. C_2O_4 und 0,118 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	74,66	74,74
H_{15}	15	6,67	7,09
N_3	42	18,67	—
	225	100,00.	

Das Diazo-Amidotoluol krystallisirt in gelben oder rothgelben, stark glänzenden Nadeln oder Prismen, die in ihrer Löslichkeit, sowie in jeder anderen Beziehung dem Diazo-Amidobenzol entsprechen.

Salzsaures Diazo-Amidotoluol-Platinchlorid $C_{28}H_{15}N_3, 2HCl, 2PtCl_2$, wird in gelben, stark schillernden, dem Jodblei ähnlichen Blättchen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Diazo-Amidotoluol mit Platinchlorid vermischt. Es verzischt beim Erhitzen.

Diazo-Amidonitranisol.

$$C_{28}H_{13}N_5O_{12} = \begin{cases} C_{14}H_5(NO_4)\ N_2\ \ O_2 \\ C_{14}H_6(NO_4)(NH_2)O_2 \end{cases}.$$

Dieser Körper fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitranisidin*) [Amidonitranisol = $C_{14}H_6(NO_4)(NH_2)O_2$] alsbald in kleinen gelben Krystallen nieder. Dieselben gaben, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $C_{28}H_{11}(NO_4)_2N_3O_4$ entsprechende Zahlen :

0,2235 Grm. lieferten 0,398 Grm. C_2O_4 und 0,0855 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	48,41	48,57
H_{13}	13	3,75	4,25
N_5	70	20,17	—
O_{12}	96	27,67	—
	347	100,00.	

Das Diazo-Amidonitranisol bildet mikroscopische gelbe Nadeln, welche unlöslich sind in Wasser und sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. Trocken zeigen sie sich beim Reiben äufserst electrisch. Beim Erhitzen schmelzen sie zu einem rothbraunen Oel, welches sich später unter Verpuffung zersetzt. Das Diazo-Amidonitranisol scheint unter dem Einflusse von Reagentien ähnliche Veränderungen zu erleiden, wie seine Repräsentanten aus der Anilingruppe. Kocht man es z. B. mit starker Salzsäure, so löst es sich unter Stickgasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit auf. Beim Schütteln derselben mit Aether nimmt dieser ein aromatisch riechendes Oel daraus auf, welches höchst wahrscheinlich Oxynitranisol (oxynitrophenylsaures Methyloxyd) ist, während die Salzsäure salzsaures Nitranisidin enthält. Diese Producte müssen sich nach folgender Gleichung bilden :

---

*) Das Nitranisidin wurde aus Dinitranisol bereitet, welches nach Cahours' Vorschrift aus Nitranissäure dargestellt worden war.

$$\underbrace{C_{28}H_{13}(NO_4)_2N_3O_4}_{\text{Diazo-Amidonitranisol}} + HCl + 2HO$$

$$= \underbrace{C_{14}H_6(NH_2)(NO_4)O_2, HCl}_{\text{Salzsaures Nitranisidin}} + \underbrace{C_{14}H_7(NO_4)O_4}_{\text{Oxynitranisol.}} + N_2$$

Vergegenwärtigt man sich schliefslich noch einmal die characteristischen Merkmale der beschriebenen Körper, so zeigt sich, dafs nicht allein ihre Bildung, sondern auch ihre Eigenschaften und Zersetzungen, fast in jeder Beziehung mit den betreffenden Eigenthümlichkeiten der Säurereihe correspondiren, deren best studirtes Glied die Diazo-Amidobenzoësäure ist. Solche Uebereinstimmung ist nichts mehr, als naturgemäfs. Alle Veränderungen, welche die Benzoësäure und ihre Homologen unter dem Einflufs von Substitutionsbedingungen erfahren, vollenden sich innerhalb der Kohlenwasserstoffe, welche mit C_2O_4 verbunden die betreffenden Säuren bilden. Nichts ist begreiflicher und viele Versuche haben es zur Genüge bewiesen, dafs auch die freien Kohlenwasserstoffe unter denselben Bedingungen dieselben Umbildungen erfahren, als wo sie mit Kohlensäure verbunden als aromatische Säuren existiren.

Wie aber die Benzoësäure bei der Destillation mit Baryt in Kohlensäure und Benzol, die Amidobenzoësäure in Kohlensäure und Amidobenzol zerfällt, eben so würde sich aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure Diazo-Amidobenzol erhalten lassen, wenn nicht die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung jede Möglichkeit einer solchen Bildung ausschlösse.

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} - C_2O_4 = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}}$$

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_4N_2O_4 \\ C_{14}H_5(NH_2)O_4 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}} - 2C_2O_4 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{12}H_4N_2 \\ C_{12}H_5(NH_2) \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazo-Amidobenzol.}}$$

In gleicher Relation stehen die nachfolgenden Verbindungen :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{16}H_6N_2O_4 \\ C_{16}H_7(NH_2)O_4 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazotoluyl-Amido-toluylsäure}} - 2\,C_2O_4 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_6N_2 \\ C_{14}H_7(NH_2) \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazo-Amidotoluol}}$$

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{16}H_5(NO_4)N_2O_6 \\ C_{16}H_6(NO_4)(NH_2)O_6 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazonitranis-Amidonitranissäure (unbekannt)}} - 2\,C_2O_4 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5(NO_4)N_2O_2 \\ C_{14}H_6(NO_4)(NH_2)O_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazo-Amidonitranisol.}}$$

Ich habe in einer über diese Körper gegebenen vorläufigen Notiz *) dem beinahe leidenschaftlichen Drange vieler Chemiker: womöglich alle Körper, welche Stickstoff enthalten, vom Ammoniak abzuleiten, folgend, auch die in Rede stehenden Verbindungen auf den Ammoniaktypus bezogen. Es geschah dieses zu einer Zeit, wo ich über ihre Zersetzungen noch wenig unterrichtet war. Wollte man jetzt, nach den vorliegenden Beobachtungen, das Diazo-Amidobenzol z. B. noch als ein Diamin mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ N''' \\ H \end{matrix}\right\}N_2$ ansprechen, so würde man bei der Erklärung seiner Zersetzungserscheinungen in dieselben Ungereimtheiten verfallen, als wenn man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure nach der rationellen Formel:

$$\left.\begin{matrix} [(C_{14}H_4O_2)_2''HN''']\overset{\text{VIII}}{N_2} \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4$$ zusammengesetzt betrachten wollte.

Obige Versuche wurden zum Theil im Laboratorium des Herrn Prof. Hofmann zu London, zum Theil im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe zu Marburg ausgeführt. Ich fühle mich beiden Herren für die Benutzung dieser Anstalten zu gröfstem Danke verpflichtet.

*) Diese Annalen, Supplementbd. I, 100.

Ueber Bromphenylamin und Chlorphenylamin;

von *E. T. Mills* *).

Nitrophenylamin, wenn aus Dinitrobenzol (d. i. nach dem indirecten Verfahren) dargestellt, zeigt sich in so mannichfachen Beziehungen von der damit isomeren Base, die aus Phenyl-Verbindungen (d. i. nach dem directen Verfahren) erhalten ist, verschieden, dafs die Chemiker diese beiden Substanzen als Alpha- und Beta-Nitrophenylamin unterschieden haben**). — Bromphenylamin und Chlorphenylamin wurden

---

*) Proceedings of the London Royal Society X, 589 (1860).

**) Das Alpha-Nitrophenylamin (Nitranilin) wurde von Dr. Muspratt und mir (1845; diese Annalen LIV, 27, LVII, 201) durch die Einwirkung reducirender Agentien auf Dinitrobenzol erhalten. Das Beta-Nitranilin wurde durch Arppe (1854; diese Annalen XC, 147, XCIII, 357) entdeckt, welcher diese Verbindung durch Destillation von Pyrotartronitrophenylamid mit Kali erhielt. Die zwei Basen zeigen unter einander bemerkenswerthe Aehnlichkeit, aber doch auch solche Verschiedenheiten in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, dafs darüber, ihre Constitution sei eine verschiedene, kein Zweifel sein kann. Ich will hier mittheilen, dafs ich Arppe's Versuche wiederholt habe und die Richtigkeit jeder seiner Angaben bestätigen kann. Da die Phenylverbindung, aus welcher Arppe das Beta-Nitranilin darstellte, nur mit Schwierigkeit zu erhalten ist, versuchte ich, eine leichter zu erhaltende Phenylverbindung zu nitriren. Acetylphenylamid läfst sich zu diesem Zweck mit grofsem Vortheil anwenden. Eine Lösung dieser Verbindung in kalter rauchender Salpetersäure giebt auf Zusatz von Wasser eine schwerlösliche krystallinische Ausscheidung, die sich durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten läfst. Diese Substanz enthält:

$$\mathrm{C_8H_8N_2O_3} = \left.\begin{matrix}[\mathrm{C_6(H_4NO_2)}]\\ (\mathrm{C_2H_3O})\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N},$$

und giebt beim Erhitzen mit Kali Arppe's Beta-Nitrophenylamin mit allen Eigenschaften desselben. — Ich erinnere hier an eine

bisher nur durch die Einwirkung von Kali auf Bromisatin und Chlorisatin dargestellt, d. i. nach dem indirecten Verfahren, nach welchem sie zuerst von Hofmann erhalten worden waren; es bot defshalb einiges Interesse, zu untersuchen, ob die direct aus Phenylamin-Verbindungen dargestellten Substanzen ähnliche Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften zeigen möchten, wie die, durch welche sich Alpha- und Beta-Nitrophenylamin unterscheiden.

Um diese Frage auf dem Wege des Versuches zu entscheiden, unterwarf ich Acetylphenylamid der Einwirkung von Brom und Chlor, in der Hoffnung, es möchten sich in dieser Weise die in Rede stehenden brom- und chlorhaltigen Verbindungen direct bilden lassen.

Einwirkung des Broms auf Acetylphenylamid. — Wird eine kalte wässerige Lösung von Acetylphenylamid mit Brom geschüttelt, das allmälig in kleinen Quantitäten zugesetzt wird bis die der Flüssigkeit mitgetheilte gelbe Färbung nicht länger verschwindet, so bildet sich ein krystallinischer Kör-

---

frühere Beobachtung, die jetzt ganz verständlich geworden ist. Bei meiner Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure auf Melanilin (1848; diese Annalen LXVII, 155) fand ich, dafs das so gebildete Dinitromelanilin von dem durch Einwirkung von Chlorcyan auf (Alpha-) Nitrophenylamin entstehenden Dinitromelanilin ganz verschieden ist. Diese zwei nitrirten Basen, welche beide durch die Formel :

$$\Theta_{13}H_{11}N_5\Theta_4 = \Theta_{13}[H_{11}(N\Theta_2)_2]N_3$$

ausgedrückt werden, stehen unter sich in derselben Beziehung, wie Alpha-Nitrophenylamin und Beta-Nitrophenylamin. Ich habe in der That seitdem gefunden, dafs man bei Destillation der durch Behandlung von Alpha-Nitrophenylamin mit Chlorcyan dargestellten Nitrobase Alpha-Nitrophenylamin erhält, während sich Beta-Nitrophenylamin unter den Destillationsproducten des direct aus Melanilin mittelst Salpetersäure dargestellten Dinitromelanilins nachweisen läfst. *A. W. Hofmann.*

per, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist, aber aus siedendem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann. Diese Substanz besteht hauptsächlich aus einfach-gebromtem Acetylphenylamid :

$$C_8H_8BrNO = \left.\begin{matrix}(C_6H_4Br)\\(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}N,$$

welchem jedoch stets kleine Mengen von zweifach-gebromtem Acetylphenylamid :

$$C_8H_7Br_2NO = \left.\begin{matrix}(C_6H_3Br_2)\\(C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$$

beigemischt sind. Ich habe kein Verfahren auffinden können, diese beiden Substanzen vollständig von einander zu trennen.

Die bromhaltige Verbindung wird durch Kali leicht angegriffen. Bei der Destillation des Gemisches geht mit den Wasserdämpfen ein flüchtiger Körper über, welcher sich zu schönen spiefsigen Krystallen verdichtet; essigsaures Kali bleibt im Rückstand in der Retorte. Der übergegangene feste Körper wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und der Analyse unterworfen. Sowohl die Verbrennung der Base selbst als die Bestimmung des Platingehaltes ihres schönen goldgelben Platindoppelsalzes ergab, dafs dieser Körper Bromphenylamin

$$C_6H_6BrN = \left\{\begin{matrix}(C_6H_4Br)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ist. In dem Aussehen, Geruch und Geschmack wie auch in dem Verhalten zu Säuren und zu Lösungsmitteln im Allgemeinen ist die aus dem Acetylbromophenylamid erhaltene Base dem aus Bromisatin dargestellten Bromphenylamin (von welchem mir eine Probe aus Prof. Hofmann's Sammlung zu Gebote stand) ganz ähnlich. Nur bezüglich Eines Punktes wurde eine geringe Verschiedenheit beobachtet. Beide Verbindungen können sowohl in Nadeln als in gut ausgebildeten

Octaëdern krystallisiren; erstere Form wird gewöhnlich aus der wässerigen, letztere aus der alkoholischen Lösung erhalten. Das aus der Acetyl-Verbindung dargestellte Bromphenylamin scheint geneigter zu sein in Nadeln statt in Octaëdern zu krystallisiren. Die Umstände haben es mir nicht gestattet, die Zersetzungsproducte dieser beiden Bromphenylamine zu untersuchen, und die Frage, ob diese beiden Körper wirklich identisch sind oder in ähnlichen Beziehungen unter einander stehen wie die beiden Nitro-Verbindungen, mufs durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Einwirkung des Chlors auf Acetylphenylamid. — Bei der Einwirkung von Chlor auf eine kalte gesättigte Lösung der Phenylverbindung wurden ganz ähnliche Vorgänge beobachtet, wie bei der entsprechenden Einwirkung von Brom. Eine krystallinische Verbindung scheidet sich sofort aus der Lösung aus; sobald die Krystalle nicht mehr zunehmen, wird der Chlorstrom unterbrochen. Der chlorhaltige Körper ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser und einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser fast vollkommen reines einfach-gechlortes Acetylphenylamid :

$$\mathrm{C_8H_8ClNO} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4Cl}\\ \mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N},$$

welches bei der Destillation mit Kali eine reichliche Menge von Chlorphenylamin giebt, das sich dem durch Einwirkung von Kali auf Chlorisatin erhaltenen Chlorphenylamin in hohem Grade ähnlich zeigt.

Ueber einige Bedingungen der Vegetation der Pflanzen;

von *F. Stohmann.*

(Ein Vortrag gehalten im landw. Conversatorium zu Göttingen am 13. November 1861).

Es war im Jahre 1848, als die englischen Agriculturchemiker Thompson und Huxtable die Beobachtung machten, dafs Jauche, wenn man sie mit Ackererde schüttelt, ihren Geruch und ihre Farbe verliert und manche ihrer Bestandtheile an die Erde abgiebt. Diese Entdeckung wurde von Way*) weiter verfolgt. Von ihm wurde in zahlreichen Versuchen nachgewiesen, dafs Ackererde aus Lösungen von Kali- und Ammoniaksalzen die Basen ausscheide und sie in unlösliche Verbindungen überführe. Ein an Thon reicher Boden hatte diese Eigenschaft in hohem Grade, ein thonärmer weniger, reiner Sandboden verhielt sich indifferent. Way folgerte daraus, dafs die Bindung oder die *Absorption* des Kali's und des Ammoniaks durch den Thongehalt des Bodens bedingt sei, in der Weise, dafs ein Theil der Kieselsäure eines im Thon enthaltenen Doppelsilicats sich mit dem Ammoniak oder dem Kali verbinde und so ein Silicat bilde, in dem auf der einen Seite kieselsaure Thonerde, auf der anderen Seite kieselsaures Kali oder kieselsaures Ammoniak enthalten ist, während der Kalk des ursprünglichen Doppelsilicats in Lösung geht. Diese Erklärung, welche er auf einige Eigenschaften eines künstlich dargestellten Doppelsilicats von Thonerde und Kalk gründete, sind, wie ihm von Liebig**) nachgewiesen wurde, nicht richtig, da es kein solches kieselsaures Ammo-

---

*) Journ. Roy. Agric. Soc. Engl. XI, 68, 313; XIII, 123; XV, 491.

**) Diese Annalen XCIV, 377.

niak giebt, und indem reines Thonerdehydrat, welches sich in jeder Ackererde findet, Kali und Ammoniak in weit höherem Grade bindet, als der Thon oder das Doppelsilicat, von welchem Way glaubte, dafs es in der Ackererde enthalten sei, für dessen Existenz aber nicht der geringste Beweis beizubringen ist.

Die Absorptionsfähigkeit des Bodens blieb darauf mehrere Jahre lang eine Entdeckung, mit der Niemand etwas Rechtes anzufangen wufste. Sie wäre vielleicht vergessen worden, wenn Liebig*) sie nicht ans Licht gezogen hätte und wenn es seinem Scharfblick nicht gelungen wäre, zu erkennen, welch' unendlich wichtige Rolle die Absorptionskraft des Bodens in der Natur spielt.

Liebig füllte einen geräumigen Stechheber nacheinander mit verschiedenen Erdarten und filtrirte durch die Erde Lösungen von Ammoniaksalzen und Kalisalzen, deren Gehalt genau bekannt war. Im Filtrat war das Ammoniak oder das Kali zum bei weitem gröfsten Theil verschwunden.

Einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kali oder Chlorkalium wurde das Kali von den Erden soweit entzogen, dafs die nach der Filtration in der Flüssigkeit bleibende Menge quantitativ nicht bestimmbar war. In den Versuchen mit Chlorkalium zeigte es sich, dafs die Absorptionsfähigkeit des Bodens sich nicht auf das Chlor, sondern lediglich auf das Kalium erstreckte. Im Filtrat war sogar noch etwas mehr Chlor enthalten, als in der ursprünglichen Lösung — bedingt durch den nie fehlenden Kochsalzgehalt des Bodens. Das in der ursprünglichen Lösung mit Kalium verbundene Chlor war mit Calcium und Magnesium in Verbindung getreten und als Kalk- und Magnesiasalz im Filtrat enthalten.

---

*) Diese Annalen CV, 109.

Gegen Natronsalze verhalten die Ackererden sich ebenfalls nicht indifferent, aber ihr Vermögen, Natron seinen Lösungen zu entziehen, ist, verglichen mlt der Kraft, mit welcher sie das Kali zurückhalten, weit geringer. Bringt man eine Kochsalzlösung mit dem Boden in Berührung, so enthält das Filtrat eine deutliche Quantität Kalk, ein Beweis der stattgefundenen Zersetzung.

In einer mit Wasser verdünnten Mistjauche wurde der Gehalt an Kali und Natron bestimmt und die Flüssigkeit darauf durch Erde filtrirt. Im Filtrat fand sich nur $^1/_{16}$ des ursprünglichen Kaligehalts, aber $^2/_3$ des Natrongehalts wieder.

Beim Arbeiten mit einer Lösung von kieselsaurem Kali geschah die Absorption so energisch, dafs augenblicklich die alkalische Reaction verschwand und das Absorptionsvermögen oder der Sättigungsgrad der Erde durch dieses Mittel bestimmt werden konnte. Die hierbei gefundenen Zahlen bewiesen, dafs die Absorptionsfähigkeit des Bodens nicht in directem Verhältnifs zu seinem Thon- und Kalkgehalt stehe, indem sehr kalkreiche Erden nur eben so viel, oder selbst weniger kieselsaures Kali banden, als kalkarme Erden. Vielmehr ergab sich, dafs die absorbirende Fähigkeit der Erden einer bestimmten Zusammensetzung nicht angehöre, und dafs diese Eigenschaft eine chemische und zugleich, wie bei der Kohle, von einer gewissen mechanischen Beschaffenheit oder Porosität abhängig sei. Einen ganz bestimmten Einflufs hat dabei das im Boden enthaltene Thonerdehydrat, indem dieses im reinen Zustand eine sehr grofse Menge kieselsaures Kali zu absorbiren vermag.

Eigenthümlich verschieden in der Absorptionsfähigkeit gegen Kieselsäure verhalten sich einzelne Erden. Eine sehr humusreiche Walderde absorbirte eine grofse Menge Kali, aber nur Spuren von Kieselsäure. Eine fast humusfreie Erde aus der Havannah nahm etwas mehr Kali wie die Walderde,

aber 163 mal soviel Kieselsäure wie jene auf. Durch einen grofsen Gehalt an Humussäuren kann daher wohl Kali, nicht aber Kieselsäure gebunden werden. Als die Säuren des Humus durch vorsichtigen Zusatz von Kalk neutralisirt wurden, trat ebenfalls ein hohes Absorptionsvermögen für Kieselsäure ein.

Aus dem Verhalten des Kali's gegen die Ackererde schliefst Liebig:

„Dafs das Kali den meisten Pflanzen zur Aufnahme vom Boden in einerlei Zustand dargeboten wird, oder dafs sie es einer gleichen oder ähnlichen Verbindung entziehen."

„Das Chlorkalium, das schwefelsaure oder das salpetersaure Kali wirken bei der Ernährung der Pflanzen nicht in der Form, wie man sie dem Boden giebt, sondern ihre Base trennt sich von der Säure, die mit Kalk oder Magnesia Salze von einer anderen chemischen Natur bildet."

„Die Pflanze eignet sich das Kali der Salze nicht an in Folge eines Zersetzungsprocesses, welcher nach deren Aufnahme in ihrem Organismus vor sich geht, sondern diese Zersetzung übernimmt vor ihrer Aufsaugung die Ackererde, welche das Kali der Säure, mit welcher es verbunden war, entzieht und es in einen Zustand versetzt, in welchem es für sich allein in Wasser nicht löslich ist."

„Eine jede Ackererde besitzt ein gewisses, durch eine Zahl ausdrückbares Aufsaugungs-, Absorptionsvermögen für das Kali, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich durch die Bestimmung desselben die Qualität mancher Ackererden wird beurtheilen lassen."

Gegen eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in kohlensaurem Wasser verhielten sich verschiedene Erden nahezu gleich. Sie entzogen ihr dieselbe bedeutende Menge von Phosphorsäure, während der Kalkgehalt unverändert blieb. Bei einer ähnlichen Lösung von phosphorsaurer Ammoniak-

Magnesia in kohlensaurem Wasser wurden die Phosphorsäure, das Ammoniak und die Magnesia absorbirt, Kalk trat an die Stelle der Basen. Obgleich drei verschiedene Erden fast genau gleiche Mengen von Phosphorsäure, Ammoniak und Magnesia banden, so war doch das Verhältnifs des gelösten Kalks im Filtrat ein verschiedenes. Die Absorption kann demnach nicht eine Wirkung des im Boden enthaltenen Kalks sein, um so weniger, da reiner kohlensaurer Kalk Lösungen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia unverändert läfst.

So weit reichen die Mittheilungen Liebig's über die Absorptionsfähigkeit des Bodens gegen gewisse Pflanzennährstoffe.

Bei der grofsen Wichtigkeit, welche dieselben für die Landwirthschaft haben, unternahmen Dr. Henneberg und ich es gleich nach dem Bekanntwerden der Liebig'schen Arbeit, und zwar noch ehe die eben mitgetheilten Beobachtungen so weit publicirt waren, eine gröfsere Untersuchung in dieser Richtung anzustellen. Es war die erste Arbeit der Weender Versuchsstation und sie wurde im Herbst 1857 begonnen. Als den ersten Abschnitt der Forschung, die wir später fortzusetzen gedachten, wählten wir das Verhalten der Ammoniaksalze gegen die Ackererde, und zwar bei verschiedener Concentration der Lösung und bei verschiedenen Mengen der Lösung *).

Für unsere Versuche wählten wir die Erde des Gartens der Versuchsstation, von einem Beete, welches in gröfseren Zeitabschnitten zweimal rajolt war, und zwar auf 15 und 18 Zoll. Es ist ein auf Süfswasserkalk liegender Kalkboden, mit Beimischung vnn sehr fein vertheiltem Sande und wenig Thon. Unsere Untersuchungsmethode bestand darin, dafs wir jedesmal 50 Grm. Erde mit 100 CC. einer Lösung von reinem

*) Diese Annalen CVII, 152; Journ. f. Landw. 1859, 25.

Ammoniak, salpetersaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem Ammoniak oder Chlorammonium in einem luftdicht verschliefsbaren Cylinder zusammenbrachten. Die Concentration der Lösungen betrug $^1/_{20}$, $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$ und 1 Atom pro Liter. Sie blieben 4 Stunden bis 7 Tage lang mit dem Boden in Berührung, wurden dann abfiltrirt, und nach exacten analytischen Methoden wurde das darin noch enthaltene Ammoniak bestimmt und die Menge des aufgenommenen Kalks und der Magnesia nachgewiesen. Aus der Differenz des Ammoniakgehalts gegen die ursprüngliche Lösung liefs sich dann die Absorption erkennen. Andererseits ermittelten wir, wieviel reiner kohlensaurer Kalk von den einzelnen Ammoniaksalzen bei verschiedener Concentration gelöst werde, um diesen Werth von dem durch Ammoniakabsorption gelösten Kalk in Abzug bringen zu können. Aufserdem arbeiteten wir mit Mischungen von Aetzammoniak und Salmiak, um darnach zu bestimmen, ob die Absorption und die Lösung des Kalks hier unter denselben Umständen stattfinde, wie bei blofsen Ammoniaksalzen, und endlich wollten wir nachweisen, ob das von der Erde absorbirte Ammoniak in einer absolut unlöslichen Verbindung darin enthalten sei, oder ob sich durch Wasser ein Theil des Ammoniaks wieder ausziehen lasse.

Ohne hier Zahlen anzuführen, will ich nur kurz die Schlüsse erwähnen, zu denen unsere Untersuchungen uns führten. Wir fanden :

1) Dafs die Zeit keinen wesentlichen Einflufs auf die Absorption ausübt, insofern die Erde nach 7 Tagen nicht mehr Ammoniak aus einer Lösung aufnimmt, als nach 4 Stunden.

2) Dafs salpetersaures, schwefelsaures Ammoniak und Salmiak sich bei der Absorption fast genau gleich verhalten, während für reines Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak etwas andere Verhältnisse gelten.

3) Dafs die Erde aus einer concentrirten Lösung mehr Ammoniak aufnimmt, als aus einer verdünnten.

4) Dafs verdünntere Lösungen durch die Erde mehr erschöpft werden, als concentrirtere. Denn aus Lösungen von salpetersaurem, schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak, die $^1/_{20}$ Atom im Liter enthielten, wurde $^1/_3$ des darin enthaltenen Ammoniaks gebunden, von $^1/_{10}$ atomigen Lösungen $^1/_4$, bei $^1/_5$ atomigen Lösungen $^1/_6$ des ganzen Ammoniaks absorbirt.

5) Dafs in unseren Versuchen von der Erde um ein weniges mehr Ammoniak absorbirt wurde, als den in der Lösung befindlichen Kalk- und Magnesiasalzen äquivalent war.

6) Dafs aus phosphorsaurem Ammoniak fast doppelt, aus reinem Ammoniak ungefähr $1^1/_2$ mal so viel Ammoniak absorbirt wird, als aus den Lösungen der übrigen Salze.

7) Dafs die Phosphorsäure des phosphorsauren Ammoniaks ebenfalls absorbirt wird, aber nicht in der Regelmäfsigkeit und Unabhängigkeit von der Zeit, wie das Ammoniak.

8) Dafs bei Vermehrung der Flüssigkeit eine erhöhte Absorption stattfindet, und zwar dafs das Absorptionsvermögen um $^1/_5$ steigt, wenn man das angewandte Flüssigkeitsvolum verdoppelt.

9) Um die Absorptionserscheinungen zu erklären, ist die Annahme chemischer Zersetzungen nach den Regeln der Affinität nicht ausreichend. Zur Stütze dieser schon früher erwähnten, von Liebig*) ausgesprochenen Behauptung, dienen namentlich unsere Versuche mit phosphorsaurem Ammoniak, Aetzammoniak und einer Mischung von Ammoniak und Salmiak.

10) Das absorbirte Ammoniak ist nicht absolut unlöslich; doch sind 20000 Thl. Wasser erforderlich, um 1 Thl. Ammoniak in Lösung zu bringen.

---

*) Journ. f. Landw. 1859, 48. Vgl. dagegen die Ansichten des Herrn Th. O. G. Wolff in Berlin in Schneitler's landw. Zeitschr. 1859, 250, 258.

Die Steigerung der Absorption bei zunehmender Concentration erfolgte bei allen unseren Versuchen so regelmäfsig, dafs es Herrn Prof. Boedecker gelang, dafür eine aufserordentlich einfache mathematische Formel aufzustellen, nach der man nach dem Resultate eines Versuchs die Werthe jeder anderen Concentration, sofern diese unsere Maxima und Minima der Verdünnung nicht übersteigt, berechnen kann.

Nach uns bearbeitete Brustlein auf Veranlassung Boussingault's denselben Gegenstand*). Er operirte aufser mit drei verschiedenen Erden auch mit Moder aus einer Eiche, mit Torf und mit thierischer Kohle.

Seine Versuche sind höchst interessant und geben zu wichtigen Folgerungen Anlafs; leider versäumte er nur, genügende Details seiner Versuche anzugeben, so dafs uns die klare Einsicht in die Arbeit fehlt und wir gezwungen sind, ihm die Richtigkeit seiner Resultate aufs Wort zu glauben, was man bekanntlich bei wissenschaftlichen Forschungen nicht gern thut. Er folgerte aus seinen Arbeiten :

1) Die Absorptionsfähigkeit der Ackererde für freies Ammoniak hängt fast ausschliefslich von der physikalischen Constitution ihrer mineralischen Bestandtheile und selbst der darin vorkommenden organischen Stoffe ab. Denn die Absorptionskraft ist nicht allein der Ackererde eigen, sondern dieselbe Eigenschaft kommt auch dem Moder, dem Torf, der Kohle zu.

2) Zur Zersetzung der Ammoniaksalze und zur Absorption des in diesen enthaltenen Ammoniaks ist es erforderlich, dafs die Erde kohlensauren Kalk enthalte. Mit Säuren behandelte Erden, kalkfreie Kohle ist nicht im Stande Ammoniaksalze zu zersetzen und das Ammoniak derselben zu binden. Die Zersetzung der Ammoniaksalze findet genau in

*) Ann. chim. phys. [3] LVI, 157.

dem Verhältnifs statt, wie das Alkali im Boden gebunden wird; die Kraft, welche die Absorption bedingt, ist daher stark genug, um die Zersetzung der Salze hervorzurufen.

Bei unseren Versuchen fanden wir, wie ich erwähnt habe, stets etwas mehr absorbirtes Ammoniak, als der Menge des absorbirten Salzes entsprach, mithin findet sich hier keine genaue Uebereinstimmung.

Brustlein folgert weiter:

3) Die Erde hat die Eigenschaft, Ammoniak in gasförmigem Zustande aus der Luft zu absorbiren. Wenn aber eine solche Erde längere Zeit einem absolut trockenen Luftstrom ausgesetzt wird, so giebt sie einen grofsen Theil des absorbirten Ammoniaks wieder ab.

4) Setzt man Erde, die Ammoniak aus einer wässerigen Lösung absorbirt hat, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft so lange aus, dafs das Wasser abdunstet, und befeuchtet sie mehrmals von Neuem, so verdampft mit dem Wasser zugleich ein gewisser, sehr bedeutender Theil des Ammoniaks, ein anderer, geringer Theil wird in Salpetersäure verwandelt.

5) Trockene Erde, welche Ammoniak absorbirt hat, hält dieses mit grofser Kraft zurück.

6) Das absorbirte Ammoniak wird nur in sehr geringer Menge wieder von Wasser gelöst; dabei können aber sehr verdünnte Lösungen von Ammoniaksalzen im Boden circuliren, ohne absorbirt zu werden.

In allen wesentlichen Punkten stimmen daher diese Versuche mit den unserigen überein und liefern einen werthvollen Beitrag zur Kenntnifs dieser Vorgänge, indem sie den Beweis geben, dafs es nicht eine ausschliefslich chemische Eigenschaft des Bodens ist, welche die Absorption bedingt, — eine Ansicht, welche schon 1854 von Liebig ausgesprochen wurde und die wir auch aus unseren Versuchen folgern mufsten.

Nun habe ich noch einer dritten Arbeit über das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und dessen Salze zu erwähnen, die im Juli 1860 von Völcker*) veröffentlicht wurde, nachdem derselbe sich schon früher mit Absorptionsversuchen von Ackererde gegen Mistjauche beschäftigt hatte**). Ein Eigenthümliches dieser Arbeit ist es, dafs sie der Existenz früherer Versuche anderer Forscher über denselben Gegenstand nicht mit einem Worte erwähnt, aber in den Schlufsfolgerungen, namentlich in einem Punkte, genau zu demselben Resultate kommt, welches wir zwei Jahre früher gefunden hatten, obgleich aus der Arbeit selbst ein dem unsern gerade entgegengesetztes Resultat gefolgert werden mufs.

Die Methode der Untersuchung war bei Völcker dieselbe, welche wir früher angewandt hatten. Eine gewogene Menge Erde wurde mit einer Lösung von reinem Ammoniak, Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak, deren Gehalt bekannt war, zusammengebracht und meistens nach 3 Tagen der Ammoniakgehalt von Neuem bestimmt, wobei die Differenz die von der Erde gebundene Ammoniakmenge nachwies. Die so behandelte Erde wurde, nachdem die Flüssigkeit so weit als möglich entfernt war, mit einer concentrirteren Ammoniaklösung geschüttelt, um nachzuweisen, ob eine Erde, die in einer verdünnten Lösung mit Ammoniak gesättigt ist, noch im Stande sei, Ammoniak aus einer concentrirteren Flüssigkeit aufzunehmen, und endlich wurde solche gesättigte Erde wiederholt mit Wasser behandelt, wie wir es auch gethan hatten, um zu erforschen, ob und in welchem Mafse das absorbirte Ammoniak wieder an Wasser abgegeben werde.

Die Versuche gewähren insofern Interesse, als sie mit fünf verschiedenen Bodenarten angestellt wurden, und zwar mit:

*) Journ. Roy. Agric. Soc. XXI, 105.
**) Daselbst XVIII, 140.

Kalkboden;
Schwerem fruchtbarem Lehmboden mit Thonuntergrund;
Schwerem Thonboden;
Unfruchtbarem Sandboden;
Wiesenboden.

Es ergab sich dabei:

1) Die verschiedenen Bodenarten verhalten sich gegen *freies* Ammoniak fast gleich, Thonboden absorbirte fast genau so viel wie Sandboden. Abweichend war nur der sehr humusreiche Wiesenboden, der zuerst aus dem sehr verdünnten Ammoniak nur wenig aufnahm, später in concentrirterer Ammoniaklösung sich aber kaum von den anderen Bodenarten unterschied.

2) Sandreicher Boden absorbirte aus Salmiak- und schwefelsaurer Ammoniaklösung weit weniger Ammoniak, als die anderen Erdarten.

3) Das Ammoniak wird nie aus Ammoniaklösungen, selbst nicht aus sehr verdünnten, vollständig absorbirt.

Bei der nächsten Schlufsfolgerung kann ich nicht unterlassen, auf einige Parallelstellen aufmerksam zu machen. Es heifst im Resumé der Arbeit*):

4) Alle Bodenarten absorbiren aus stärkeren Lösungen mehr Ammoniak, als aus schwächeren. Aber relativ werden verdünnte Lösungen *mehr* erschöpft, wie stärkere.

Es heifst dagegen im Texte**):

Die absolute Menge des absorbirten Ammoniaks ist um so gröfser, je concentrirter die Lösungen. Verdünnte Lösungen werden durch die Absorption auch relativ *weniger* erschöpft, als stärkere. In den concentrirten Lösungen wurde

---

*) l. c. 133.
**) l. c. 122.

die Hälfte, in den verdünnteren ein Drittel, in den ganz schwachen ein Viertel des Ammoniaks absorbirt.

Wir hatten in unserem Berichte gesagt*) :

Die Erde absorbirt aus concentrirteren Lösungen eine absolut gröfsere Menge Ammoniak, erschöpft dagegen die schwächeren relativ mehr, und zwar in dem Mafse, dafs die verdünnteste Lösung ein Drittel, die concentrirtere ein Viertel, die stärkste nur ein Sechstel des Ammoniaks an die Erde abgiebt.

Wie es zugeht, dafs der Verfasser in dem Schlufsbericht seiner Arbeit auf solche Weise das Resultat seiner Untersuchung verwirft, um sich fast buchstäblich genau unserem Ausspruch anzuschliefsen, — ist nicht verständlich.

Der Verfasser folgert weiter :

5) Ein Boden, der in einer verdünnten Lösung vollständig mit Ammoniak gesättigt ist, nimmt aus einer stärkeren Lösung noch neue Quantitäten auf.

6) Bei der Absorption bildet nur das Ammoniak eine unlösliche Verbindung mit den Bestandtheilen des Bodens; die Säuren, mit denen es verbunden war, gehen mit den Basen des Bodens lösliche Verbindungen ein.

7) Nicht nur die Concentration, sondern auch die Quantität der Lösung, welche mit dem Boden in Berührung kommt, hat einen Einflufs auf die Menge des vom Boden zu bindenden Ammoniaks.

Wir hatten in unserem Berichte hierüber gesagt**) :

Erde mit einem relativ gröfseren Volumen Flüssigkeit zusammengebracht, absorbirt eine gröfsere Menge Ammoniak, und zwar um ein Fünftel mehr, wenn die Menge der Lösung verdoppelt wird.

---

*) Diese Annalen CVII, 161.

**) l. c. 170.

Es heifst weiter :

8) Das absorbirte Ammoniak ist im Boden nicht so fest gebunden, dafs durch Wasser nicht ein Theil desselben entfernt werden könnte.

9) Die Kraft, mit welcher der Boden Ammoniak aus seiner Lösung, oder aus Lösungen von Ammoniaksalzen absorbirt, ist gröfser, als die Lösungskraft des Wassers.

Wir hatten gesagt*) :

Der Widerstand, den die Erde dem Verlust an einmal absorbirtem Ammoniak entgegensetzt, ist intensiver als die Kraft, mit der sie dasselbe absorbirt.

So weit reichen die Absorptionsversuche, welche das Ammoniak betreffen. Es ist nun noch eine Arbeit über das Verhalten der *Kalisalze* zu erwähnen. Sie wurde von Peters in Tharandt ausgeführt **). Die Untersuchungsmethode war im Wesentlichen dieselbe, wie bei unseren Versuchen; von Peters wurden jedoch noch mehrere Salze hinzugezogen und das Verhalten der bei der Absorption löslich gewordenen Bestandtheile des Bodens noch weit mehr berücksichtigt, als es bis dahin geschehen war. In allem Wesentlichen stimmen diese Versuche mit unseren Ammoniakversuchen überein und ergänzen diese in manchen Punkten. Die Hauptresultate bestehen in Folgendem :

Ammoniaksalze, mit Ausnahme des phosphorsauren Ammoniaks und des reinen Ammoniaks, werden sehr nahezu von der Erde in gleicher Menge absorbirt, welche Säure auch mit ihnen verbunden war. Bei den Kalisalzen ist ein deutlicherer Unterschied wahrnehmbar. Das phosphorsaure Salz und das Kalihydrat verhielten sich eben so, wie die entsprechenden Ammoniakverbindungen. Darauf folgt in der Intensität

*) l. c. 172.

**) Die landw. Versuchsstation II, 113.

der Absorption das kohlensaure Salz; das Chlorkalium wird weniger als alle übrigen Kalisalze absorbirt.

Bei den Kalisalzen wie bei den Ammoniaksalzen steigt die Absorption mit der Vermehrung des Flüssigkeitsvolums, doch nicht in demselben Verhältnifs, wie bei höherer Concentration.

Während bei Ammoniaksalzen die Zeitdauer der Berührung mit dem Boden unwesentlich zu sein scheint, erreicht die Absorption beim Chlorkalium erst nach zwei Tagen ihren Höhepunkt; es wird allerdings schon nach einer Viertelstunde zwei Drittel alles Kali's gebunden, die spätere Einwirkung ist aber deutlich wahrnehmbar. Bei verlängerter Berührung, in dem Zeitraume von zwei Tagen bis drei Wochen, scheint eine geringe, aber regelmäfsig erfolgende Ausscheidung von Kali wieder einzutreten. Eben so wie beim Ammoniak läfst sich ein Theil des Kali's durch Auswaschen aus dem Boden wieder entfernen; nach unseren Versuchen sind 20,000 Thl. Wasser erforderlich, um 1 Thl. *Ammoniak* zn lösen, nach Peters lösen 27- bis 28,000 Thl. Wasser 1 Thl. *Kali*.

Das absorbirte Kali wird von kohlensaurem Wasser dreimal mehr als von reinem Wasser gelöst. Essigsäure löst noch nicht alles absorbirte Kali, Salzsäure nimmt es aber vollständig auf.

Behandelt man mit Kali gesättigte Erde mit Natron-, Ammoniak-, Kalk- oder Magnesiasalzen, so wird durch jedes dieser Salze ein Theil Kali gelöst und statt desselben die entsprechende Base des Salzes absorbirt.

Wendet man statt der Erde Holzkohlenpulver an, welches durch Behandlung mit Säuren und Wasser von allem Löslichem befreit ist, so absorbirt dieses bei der Berührung mit Kalisalzen ebenfalls eine gewisse Menge der Salze. Aber eine eigentliche Absorption unter Zersetzung der Kalisalze findet nur dann statt, wenn man die Kohle mit kohlensaurem

Kalk imprägnirt hat, wodurch die von Brustlein für Ammoniaksalze gemachte Beobachtung bestätigt wird.

Das Absorptionsvermögen verschiedener Erden ist ein sehr verschiedenes und steht durchaus in keinem Zusammenhange mit ihrem Kalkgehalt; d. h. vorausgesetzt, dafs der Kalk nicht ganz fehle.

Endlich ist noch eine Arbeit von Ubaldini *) zu erwähnen, aus welcher hervorgeht, dafs gewisse stickstoffhaltige Substanzen des Bodens durch den Einflufs von Salzen, namentlich von phosphorsaurem Natron, löslich werden.

Fassen wir nun sämmtliche Absorptionserscheinungen ins Auge, so geht daraus hervor, dafs theils chemische Zersetzungen, theils mechanische Attractionen dabei mitwirken müssen. Welcher Art diese Einwirkungen sind, ist bis jetzt wohl nicht mit aller Sicherheit nachzuweisen, um so weniger, da nach Versuchen von Eichhorn **) bei gewissen Mineralien der Zeolithklasse, dem Chabasit und Natrolith, Doppelsilicaten von Kalk und Thonerde und von Kalk und Natron, bei der Behandlung mit Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorcalcium eine derartige Zersetzung eintritt, dafs beim Chabasit bei der Behandlung mit Chlornatrium oder Chlorammonium Kalk ausgeschieden und durch Natron oder Ammoniak in unlöslicher Form ersetzt wird, während aus dem Natrolith durch Chlorcalcium Natron entfernt und durch Kalk unlöslich vertreten wird, — wodurch also wieder ähnliche Vorgänge statt haben könnten, wie sie ursprünglich von Way angenommen wurden.

Dagegen scheint nach Versuchen, mit denen Hr. Rautenberg gegenwärtig in Weende beschäftigt ist, das Thonerde- und Eisenoxydhydrat des Bodens einen sehr wesent-

---

*) Compt. rend. LIII, 333.

**) Mittheilungen aus Poppelsdorf 1858, I, 22; 1860, III, 17.

lichen Einflufs auszuüben, denn bei einer grofsen Anzahl verschiedener Erden stand das Absorptionsvermögen in directem Zusammenhange und stieg und fiel mit einem gröfseren oder geringeren Gehalt der Erden an Thonerde- und Eisenoxydhydrat.

Aus all den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dafs jeder Boden ohne Ausnahme die Eigenschaft hat, gewisse Stoffe, und zwar gerade diejenigen, welche für die Ernährung der Pflanzen die gröfste Bedeutung haben, so umzuwandeln, dafs sie, wenn sie in einer wässerigen Lösung in den Boden gebracht werden, dieser Lösung entzogen und von der Ackerkrume zurückgehalten werden. Hätte der Boden diese Eigenschaft nicht, so müfsten alle Pflanzennährstoffe durch das Regenwasser gelöst und in den Untergrund abgeführt werden, das Drainwasser müfste eine concentrirte Lösung aller werthvollen Bestandtheile des Düngers sein. Statt dessen sehen wir eine Jauchendüngung, die im Spätherbst oder im Winter auf das Land gebracht ist, allem Frühlingsregen, dem schmelzenden Schnee dabei ausgesetzt, dennoch die vortrefflichsten Wirkungen auf das Wachsthum der Rüben und des Sommerfeldes ausüben, wir sehen, dafs im Drainwasser nur Spuren von Ammoniaksalzen, von Kalisalzen, von Phosphorsäure vorkommen.

Die Zusammensetzung der Drainwasser stimmt allerdings insofern nicht mit den meisten Absorptionsversuchen überein, als sich aus den letzteren ergab, dafs der Boden nicht im Stande ist, eine Flüssigkeit, sie möge so verdünnt sein, wie sie wolle, von allen Kali- oder Ammoniaksalzen zu befreien. Nur bei den Liebig'schen Versuchen, die in der That auch wohl mehr als die übrigen die Vorgänge im Boden nachahmen, fand eine absolute Absorption statt. Möglicher und

wahrscheinlicher Weise liegt dieses in der Art der Anstellung des Versuchs. Liebig füllte seine Erde in einen Stechheber, er bildete also eine Erdschichte von bedeutender Höhe und liefs die zu prüfenden Flüssigkeiten durch diese filtriren, während alle übrigen Experimentatoren die Erde mit einem verhältnifsmäfsig grofsen Volum Flüssigkeit in Berührung brachten. Ist es nun nicht sehr wohl denkbar, dafs die Flüssigkeit in dem Mafse, wie sie durch den Stechheber ging, einen Theil ihres Kali's, ihres Ammoniaks u. s. w. abgab und immer wieder neue Erdmassen vorfand, die mit ungeschwächter Energie einwirken konnten, zuletzt von all ihren gelösten, absorbirbaren Bestandtheilen befreit werden konnte? Es geht aus diesen Versuchen hervor und die Vorgänge in der Natur bestätigen es, dafs der Boden sich ganz anders verhalten mufs, wenn man zur Zeit nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge von Flüssigkeit mit einer grofsen Menge Boden in Berührung bringt, als wenn man eine gröfsere Menge von Flüssigkeit, die trotzdem nur wenige absorbirbare Bestandtheile enthält, mit einer im Verhältnifs zum Volum der Flüssigkeit geringen Menge von Boden zusammenbringt.

In der Erkenntnifs der Absorptionserscheinungen haben wir einen Schlüssel zu Vorgängen erhalten, die gewifs die wichtigsten für den ganzen Staatshaushalt der Natur genannt werden müssen. Dafs der fruchtbarste Acker nicht durch den hier durchfliefsenden Regen in kürzester Zeit in ein steriles Feld verwandelt wird, dafs die Bestandtheile des Bodens, welche durch die Verwitterung aufgeschlossen werden, nicht hinweggeschwemmt worden, dafs ein schlechter Boden überhaupt durch Düngung ertragsfähig gemacht werden kann, — alles das ist nur dadurch möglich, dafs der Boden die Eigenschaft hat, gerade die Stoffe, die in geringster Menge darin vorkommen, die für das Pflanzenleben eben ihrer geringen Menge wegen von der allergröfsten Bedeu-

tung sind, die wir ihres hohen Preises wegen nur schwierig beschaffen können, — mit grofser Kraft zurückzuhalten und für viele Pflanzengenerationen zu bewahren.

Auf der anderen Seite aber hat uns diese Kenntnifs eine grofse Schwierigkeit bereitet. Es wurde bis dahin gelehrt : die Pflanzen nehmen die Stoffe, welche ihnen der Boden bieten kann und die zu ihrer Ernährung dienen können, mittelst ihrer Wurzeln aus den im Boden befindlichen Lösungen auf; je leichter löslich ein Düngstoff ist, um so höher seine Wirksamkeit, je mehr lösliche Bestandtheile dem Boden zugeführt werden, um so höher seine Fruchtbarkeit. Diefs war so leicht zu lehren und so leicht zu begreifen, dafs es eine Freude war!

Da plötzlich, — es war am 6. Juli 1857 *) — schlug Liebig dieses schöne Gebäude mit gewaltigem Schlage unbarmherzig zu Boden, indem er erklärte :

„Alles was wir bisher gelehrt haben, war falsch, war ein unheilvoller Irrthum!"

Nach der Entdeckung der Absorptionserscheinungen mufste man zu diesem Schlusse kommen. Da die Nährstoffe der Pflanzen im Boden in unlösliche Form versetzt werden, so können sie nicht unmittelbar, nicht in der Form wie sie in den Boden gebracht worden, von den Pflanzen aufgenommen werden. Dafs jedoch die Aufnahme nur unter Mitwirkung von Wasser geschehen könne, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Jedenfalls müssen wir aber die Landpflanzen, welche in ihrer Vegetation auf den Boden angewiesen sind, von den Wasserpflanzen unterscheiden, und beide müssen in der Natur auf ganz verschiedene Weise ernährt

---

*) Augsb. Allg. Zeitung 1857, Beilage Nr. 187; Chemische Briefe 4. Aufl. Bd. II, 254.

werden. Während die frei im Wasser schwimmenden Pflanzen auf die Aufnahme wässeriger Lösungen angewiesen sind, mufs für die Landpflanzen erst im Boden eine Lösung ihrer Nährstoffe bereitet werden, die aber nicht im Boden circuliren kann, sondern unmittelbar von den Pflanzen aufgenommen werden mufs. Wieweit dabei chemische Einflüsse im Boden thätig sind, wieweit die Wurzeln der Pflanzen selbst dabei mitwirken, ist vor der Hand noch nicht abzusehen. Es lassen sich allerdings wohl einige theils auf Versuche, theils auf Hypothesen basirte Erklärungen für manche Vorgänge der Ernährung der Pflanzen geben, es bleibt jedoch weiterem Studium vorbehalten, erst klares Licht über diesen so sehr verwickelten Theil der Ernährungslehre zu verbreiten.

Denken wir uns ein im Culturzustande befindliches Stück Land, welches z. B. mit Knochenmehl gedüngt und mit einer beliebigen Frucht besäet ist, so werden beim Erwachen der Vegetation folgende Vorgänge stattfinden.

Das Knochenmehl, welches im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk und organischer stickstoffhaltiger Substanz besteht, wird faulen und dabei Ammoniak und Kohlensäure und in den meisten Fällen auch Salpetersäure bilden. Ammoniak, Kohlensäure, Salpetersäure und salpetersaure Salze haben aber sämmtlich das Vermögen, phosphorsauren Kalk zu lösen. Sie werden ihn lösen, werden aber gezwungen sein, ihn im nächsten Moment an die zunächst liegende Erdmenge wieder abzugeben, da diese den phosphorsauren Kalk sowie das Ammoniak absorbirt. Bald werden die in nächster Nähe eines Knochenfragments liegenden Erdschichten mit phosphorsaurem Kalk und mit Ammoniak gesättigt sein. Die sich neu bildende Lösung kann sich in diesem Raume frei bewegen und wird, sobald sie mit Saugwurzeln in Berührung kommt, aufgenommen werden. Die Lösung, welche keine Wurzeln antrifft, wird weiter wandern, bis sie Erdschichten

trifft, die noch nicht gesättigt sind, um von diesen absorbirt zu werden.

So bewirkt die Absorption eine gleichmäfsige Verbreitung aller Düngstoffe, hier speciell des Ammoniaks und des phosphorsauren Kalks im Boden. Denken wir uns die Knochenmehldüngung als eine Million von Knochenfragmenten, so wird von einer Million Stellen aus die Zersetzung eingeleitet und die Verbreitung geschehen.

Die bei der Fäulnifs und Verwesung sich bildende Salpetersäure wird mit der ihr zunächst befindlichen Basis sich verbinden; ist dieses Kali, so wird es gelöst und von anderen Theilen des Bodens absorbirt. Die Salpetersäure wird nicht absorbirt, sie kann daher von Neuem Quantitäten von Kali lösen und entweder in die Pflanzen überführen, oder dieses im Boden verbreiten, wenn keine Wurzeln zugegen sind, die die Lösung aufnehmen können.

Da die Bildung der Salpetersäure nicht von einer Knochenmehldüngung abhängig ist, sondern durch die stete Zersetzung jeder stickstoffhaltigen Substanz im Boden veranlafst wird, da Salpetersäure und Ammoniak durch den Regen in den Boden kommen, so wird diese Säure eine der wichtigsten Rollen bei der Ernährung der Pflanzen spielen.

Ganz ähnlich verhält sich die Kohlensäure, die ununterbrochen in jedem humushaltigem Boden gebildet wird; ähnlich lösend wirkt Kochsalz auf eine Reihe von Bodenbestandtheilen.

Auf diese Weise kann man sich alle Pflanzennährstoffe als in steter Bewegung befindlich denken, in einer Bewegung, die aber gewisse Grenzen nicht überschreiten kann, indem sie nur so lange dauert, bis alle Bodentheile vollständig mit absorbirten Stoffen gesättigt sind.

Um diese absorbirten Stoffe aufnehmen zu können, mufs eine Wirkung der Wurzeln zugleich mit ausgeübt werden.

Alle Säfte der Faserwurzeln haben eine entschieden saure Reaction. Scheiden die Wurzeln von diesen Säuren aus, so werden diese eine Lösung des absorbirten Kali's, Ammoniaks u. s. w. herbeiführen und eine Lösung bereiten, die, in unmittelbarem Contact mit den Wurzeln entstanden, sofort aufgenommen werden kann.

So denke ich mir die Ernährungsbedingungen der Pflanzen; es bleibt darin allerdings der Hypothese ziemlich freier Spielraum, die Hypothesen sind aber nur auf Thatsachen basirt.

Aus dem Verhalten des Bodens gegen Salzlösungen mufste folgerichtig geschlossen werden, eine entschiedene Landpflanze könne in Lösungen wässeriger Nährstoffe sich nicht normal entwickeln, da im Boden ganz andere Vorgänge stattfinden müssen, als wenn die Pflanze mit ihren Wurzeln in Wasser befindlich ist. Dafs man Pflanzen längere Zeit selbst in Brunnen- oder Flufswasser am Leben erhalten könne, ist längst bekannt; ich brauche nur an die Wassercultur der Hyacinthen zu erinnern, an Duhamel's Eiche*), die acht Jahre lang in Wasser wuchs und Holz, Zweige, Blätter bildete. Von den Hyacinthen wissen wir, dafs sie nur auf Kosten der in der Zwiebel abgelagerten Stoffe vegetiren können; sind diese verzehrt, so stirbt die Pflanze ab, sie wird sich nie im zweiten oder dritten Jahre, ohne in den Boden gekommen zu sein, wieder in Wasser entwickeln können. Bei Duhamel's Eichbaum hat allerdings eine Production von Holz, Blättern u. s. w. stattgefunden, aber es läfst sich doch der Beweis führen, dafs weder diese Eiche, noch irgend eine Landpflanze *normal* in Wasser oder in wässerigen Lösungen vegetiren kann.

---

*) Duhamel du Monceau, Naturgeschichte der Bäume. Deutsch von Oelhafen von Schöllenbach. Nürnberg 1764.

In neuerer Zeit wurden die Versuche, Pflanzen in Wasser oder in wässerigen Lösungen ihrer Nährstoffe wachsen zu lassen, von mehreren Forschern wieder aufgenommen, und es hat unstreitig Knop in Möckern das Verdienst, diesen Gegenstand zuerst wieder studirt und ihn nach wissenschaftlichen Methoden bearbeitet zu haben. Seine ersten darauf bezüglichen Versuche datiren aus dem Jahre 1851 *). Später arbeitete er mit künstlichen Bodenarten **) und darauf ausschliefslich mit Flüssigkeiten, denen die Nährstoffe der Pflanzen in Lösung zugesetzt waren ***). Aus allen seinen Versuchen ging hervor, dafs Pflanzen sich zwar in wässerigen Lösungen entwickeln, bis zur Blüthe kommen und selbst einige keimfähige Samenkörner bilden können, dafs trotzdem aber das Erntegewicht der Pflanzen im trockenen Zustande entweder geringer, als das des angewandten Samens sei, oder doch im Maximo das Gewicht des angewandten Samens nur um das $1^3/_4$ fach übertreffe.

Um so mehr mufste es befremden, als darauf Sachs in Tharandt die Mittheilung machte, Landpflanzen könnten in wässerigen Lösungen ihrer Nährstoffe vollkommen normal gedeihen, und er habe Maispflanzen gezogen, deren Erntegewicht um mehr als das Hundertfache gröfser als das des Samens sei †), Pflanzen, die männlich und weiblich normal geblüht und vier reife Samenkörner getragen hätten. Es war diese Behauptung durch keine Mittheilung der Methode begründet, durch keine näheren Angaben belegt, und so sah

---

*) Pharm. Centralbl. f. 1851, 609, 721; Agriculturchem. Unters. Möckern (Leipzig, Wiegand 1855), S. 50; Pharm. Centralbl. f. 1852, 593.

**) Landw. Versuchs-Stat. I, 1 u. 181.

***) Landw. Versuchs-Stationen II, 65; Chem. Centralbl. f. 1860, 673; f. 1861, 465, 481, 561, 577.

†) Landw. Versuchs-Stationen II, 31.

sich Knop, der nach Jahre langer Arbeit ein ganz entgegengesetztes Resultat erhalten hatte und die künstlich gezogenen Pflanzen nur als Metamorphosen der im Samen enthaltenen Bestandtheile betrachten konnte, veranlafst, in einer sehr scharf gehaltenen Erklärung die Richtigkeit der Versuche zu bezweifeln.

Später beschrieb Sachs seine Versuche näher und gab die Zusammensetzung seiner Lösungen genau an *), wobei sich erwies, dafs er allerdings *eine* Maispflanze mit einem 47 Körner tragenden Kolben erzielt habe, deren Erntegewicht das 86fache des Samens betrug. Er wandte dabei eine Methode an, ohne sie jedoch consequent durchzuführen, die darin bestand, dafs er die Pflanzen abwechselnd in zwei Lösungen vegetiren liefs, die zusammengenommen alle zur Ernährung der Pflanzen erforderlichen Stoffe enthielten, von denen aber jede so zusammengesetzt war, dafs durch gegenseitige Zersetzung der Salze keine unlöslichen Niederschläge sich bilden konnten. So sollte die eine Lösung Kali, Natron, Phosphorsäure und Kieselsäure, die andere Lösung Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Salpetersäure, Schwefelsäure als wesentliche Bestandtheile enthalten. Indem die Pflanzen abwechselnd aus der einen in die andere dieser Lösungen kamen, konnten sie demnach alle mineralischen Nährstoffe aufnehmen und sie so nach einander zur Assimilation bringen. Es stellte sich dabei heraus, dafs die Pflanzen am besten gediehen, wenn die Lösungen ihnen in einer Concentration gegeben wurden, die nicht mehr betrug als 3 Theile feste Substanz auf 1000 Theile Wasser.

Viele Pflanzen entwickelten sich auf diese Weise vortrefflich, andere gingen durch einen Umstand zu Grunde, der nicht vorhergesehen werden konnte. Gegen Ende der Vegetation

*) Landw. Versuchs-Stationen II, 219.

bildete sich auf den Wurzeln und in der Lösung ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen, die Flüssigkeit roch nach Schwefelwasserstoff, die Wurzeln starben ab, die Pflanzen gingen ein. Diese Bildung des Schwefeleisens erklärt Sachs dadurch, dafs die Wurzeln das Gefäfs, in welchem die Pflanzen wuchsen, erfüllt und somit einen Mangel an absorbirtem Sauerstoff im Wasser veranlafst hätten; bei häufigem Wechsel der Flüssigkeit wurde ein Schwarzwerden der Wurzeln von ihm nicht beobachtet.

Diese Erklärung ist ganz entschieden falsch; die Bildung des Schwefeleisens beruht auf ganz anderen Umständen, die gerade wesentlich dazu beitragen, zu beweisen, dafs eine Pflanze in wässerigen Lösungen ihrer Nährstoffe ohne weitere Beihülfe des Experimentators nicht vegetiren könne.

So standen im Anfang dieses Jahres zwei Behauptungen sich schroff einander gegenüber, von denen die eine sagte, Pflanzen können nicht in wässerigen Lösungen wachsen und keine Gewichtszunahme über den Samen erzeugen, die andere behauptete gerade das Gegentheil. So begann ich schon im Anfang April meine Versuche, welche diese Frage von völlig unparteiischem Standpunkt lösen sollten und wodurch ich zugleich Aufklärung zu gewinnen hoffte, ob die Pflanzennährstoffe sämmtlich gleichwerthig seien, oder ob manche derselben sich gegenseitig vertreten könnten.

Statt dabei, wie es bisher geschehen war, die einzelnen Pflanzennährstoffe in ganz beliebigen, willkürlichen Verhältnissen mit einander zu mischen, wodurch es dem blinden Zufall überlassen blieb, ob die Lösung so zusammengesetzt sei, wie es den Bedürfnissen der Pflanze entspricht, oder nicht, legte ich meinen Versuchen die Zusammensetzung der Maisasche, da ich mit dieser Pflanze experimentiren wollte, zu Grunde und bereitete meine Lösungen streng nach dem Sachs'schen Princip, indem ich für jede Pflanze zwei Lö-

sungen anfertigte, die so beschaffen waren, dafs in denselben keine Zersetzung der Salze unter Bildung unlöslicher Niederschläge stattfinden konnte. Die eine der Lösungen, in welcher die kieselsauren und phosphorsauren Salze enthalten waren, bekam einen Zusatz von salpetersaurem Kali, die andere den Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen. Die Quantität des in Form von Salpeter und Ammoniak gegebenen Stickstoffs wurde so regulirt, dafs auf je 1 Theil Phosphorsäure der Asche 2 Theile Stickstoff kamen, da nach Versuchen von Mayer alle Körnerfrüchte Phosphorsäure und Stickstoff wenigstens sehr nahezu in diesem Verhältnifs enthalten. Aufserdem bereitete ich Lösungen, in denen jedesmal *ein* Bestandtheil der Asche fehlte und durch eine äquivalente Menge eines anderen ihm nahe verwandten vertreten war. So erhielt ich folgende Versuchsreihen :

1) *Normallösung*, in welcher alle Pflanzennährstoffe in dem Verhältnifs der Zusammensetzung der Asche enthalten waren.

2) Lösung, in der das *Ammoniak* fehlte und durch ein Aequivalent salpetersaurer Salze vertreten war.

3) Lösung, welche keine *salpetersauren Salze*, aber statt derselben eine äquivalente Menge Ammoniak enthielt.

4) Lösung ohne *Stickstoff.*

5) Lösung ohne *Natron*, unter Ersatz des Natrons durch Kali.

6) Lösung ohne *Kalk*, in welcher dafür ein Aequivalent Magnesia enthalten war.

7) Lösung ohne *Magnesia*, unter Ersatz durch Kalk.

Von jeder der Lösungen hatte ich zwei Hälften. Die eine derselben, welche die Alkalien an Kieselsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure gebunden enthielt, reagirte trotz der grofsen Verdünnung — es kamen jedesmal auf 1000 Th. destillirtes Wasser nur 3 Th. wasserfreie Salze — schwach aber deutlich alkalisch, die andere neutral oder schwach sauer.

Meine Körner liefs ich in destillirtem Wasser keimen, zog sie darauf einzeln über Wasser schwebend so weit, bis sie Wurzeln von 10 CM. Länge getrieben hatten, wozu durchschnittlich 10 bis 12 Tage, je nach der Temperatur, erforderlich waren. Nachdem sie so weit gekommen waren, brachte ich sie in Gläser, welche fast bis zum Rande mit der neutralen, die Erden u. s. w. enthaltenden Lösung gefüllt waren, und zwar so, dafs das Korn auf einer kleinen Klammer von Gutta Percha ruhte, während die Wurzeln ganz in der Flüssigkeit befindlich waren. In der ersten Lösung wuchsen die Pflanzen mehrere Tage lang ganz vortrefflich, die Blätter waren frisch und gesund, man konnte ihre Zunahme fast von Stunde zu Stunde verfolgen. Als ich aber nach einigen Tagen die Wechselung vornahm und sie in die, die Alkalien enthaltende Lösung brachte, traten nach einigen Stunden ganz andere Erscheinungen ein. Die Blätter fingen an welk zu werden, senkten sich herab, die Spitze der Pflanze neigte sich, das Stämmchen brach zusammen, die Pflanze starb. Brachte ich sie frühzeitig genug, ehe der Vergiftungsprocefs so weit fortgeschritten war, in die andere Lösung zurück, so erholten die Pflanzen sich zusehends wieder und ich konnte durch abwechselnde Vegetation in der einen oder anderen Lösung ein Kränkeln und Wiederaufleben hervorrufen.

Dafs ich auf diesem Wege zu keinem Resultat kommen würde, sah ich sehr bald ein, und mufste mich daher entschliefsen, die Methode der fractionirten Lösungen, wie sie von Sachs genannt wurde, zu verlassen. Das Mifslingen konnte nur darin seinen Grund haben, dafs die betreffende Lösung eine schwach alkalische Reaction hatte. Sie für sich zu neutralisiren würde keinen Grund gehabt haben, da dadurch jedenfalls die Kieselsäure zum gröfsten Theile ausgeschieden worden wäre. Ich mischte daher jedesmal die zwei zusammengehörigen Lösungen, nachdem jede für sich

auf das richtige Mafs der Verdünnung gebracht worden war. Um die alkalische Reaction aufzuheben und um den entstandenen Niederschlag von phosphorsauren und kieselsauren Erden und Eisenoxyd wieder zu lösen, fügte ich dann mit gröfster Vorsicht so viel verdünnte Salzsäure (später nahm ich Phosphorsäure) hinzu, bis ein sehr empfindliches Lackmuspapier gerade eine schwach saure Reaction anzeigte. Der Niederschlag war dadurch zum gröfsten Theil gelöst und in saure Salze verwandelt.

Leider hatte ich mit dem Hin- und Herprobiren viel Zeit verloren, so dafs ich erst am 1. Juni zwei Pflanzen in die veränderte Normallösung bringen konnte. Am 10. Juni wurden noch zwei Pflanzen in Normallösung und je vier Pflanzen in alle übrigen Flüssigkeiten gebracht. Die Pflanzen vegetirten Anfangs in Gläsern von 500 CC. Inhalt, und zwar zuerst zwei Pflanzen in einem Glase. Sobald die Wurzeln sich mehr ausbreiteten, wurden die Pflanzen getrennt und kamen jede für sich in ein besonderes Glas; bei weiter fortschreitender Vegetation wurden sie nochmals umgesetzt und bekamen Gläser von 2 bis 3 Liter Inhalt, die für diese Versuche überreichlich grofs sind.

Die Versuche wurden in einem eigens für solche Arbeiten erbauten Vegetationshause ausgeführt. Das Glashaus wird von früh Morgens bis zum Abend von der Sonne beschienen. Seine Seitenwände sind so beweglich, dafs sie ganz geöffnet werden können; in diesem Falle werden die Pflanzen nur vor Regen geschützt, bleiben aber sonst allen atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt. Nur bei heftigem Winde wurden die Wände geschlossen, sonst blieben sie während des ganzen Sommers Tag und Nacht geöffnet. Durch ein Rouleau von grauem Leinen, welches sich über das ganze Dach ausbreitet, kann nöthigenfalls den Pflanzen Schutz vor zu intensivem Sonnenschein gegeben werden; es wurde jedoch

nicht benutzt, mit Ausnahme weniger Gewittertage in der zweiten Hälfte des Juni, wo eine Beschädigung durch Hagelschlag zu befürchten war.

Alle Pflanzen entwickelten sich Anfangs ganz gleichmäfsig. So lange sie noch von den im Samenkorn enthaltenen Nährstoffen zehren konnten, war kaum ein Unterschied wahrnehmbar, ob die Pflanzen in destillirtem Wasser oder in Salzlösungen vegetirten. Bald änderte sich das Verhalten aber sehr. Die zwei ersten Pflanzen in der Normallösung wuchsen rasch und kräftig in die Höhe, trieben starke holzige Stämme, üppige, saftige Blätter, bewurzelten sich ungemein stark, blühten männlich und weiblich vollkommen rechtzeitig, so dafs die weiblichen Blüthen vom Samenstaub der männlichen ohne alle weitere Beihülfe befruchtet werden konnten. Dieses geschah am 3. August, so dafs ich damals nach dem ganzen Aussehen der Pflanzen glauben mufste und sagen konnte *), die Pflanzen können sich in der Normallösung vollkommen naturgemäfs entwickeln. Später, während des Reifens der Samenkörner, nahmen plötzlich die Pflanzen ein kränkelndes Ansehen an; die unteren Blätter wurden gelblich, die oberen, welche noch am Tage vorher üppig und saftig gewesen waren, hingen welk und schlaff herab, bei der Untersuchung der Wurzeln ergab sich, dafs sie zum gröfsten Theil abgestorben waren, sie waren sämmtlich mit einem schwarzen Ueberzuge von Schwefeleisen bedeckt, die Flüssigkeit, in der sie wuchsen, roch nach Schwefelwasserstoff.

Wie war eine Bildung von Schwefeleisen in meiner sauren Lösung möglich?

Ohne eine vollkommene Umwandlung der Lösung konnte sie nicht eintreten, da das Entstehen des Schwefeleisens von selbst die Gegenwart freier Säuren oder saurer Salze aus-

*) Göttinger Gelehrte Anz. 1861, 237; Chem. Centralbl. 1861, 593.

schliefst. Bei der Prüfung ergab sich, dafs die vorher saure Lösung durch die Lebensthätigkeit der Pflanze *alkalisch* geworden war.

Die alkalische Reaction der Flüssigkeit hatte eine Zersetzung des Safts in den Wurzeln, dadurch ein Absterben derselben und Krankheit der Pflanzen herbeigeführt. Die Bildung des Schwefeleisens ist daher nur secundär und eine Folge der durch die unrichtig beschaffene Lösung herbeigeführten Krankheit der Pflanze, indem die abgestorbenen Organe, der aus ihnen austretende faulende Saft, reducirend auf die Eisensalze und die schwefelsauren Salze wirkte.

Dieses ist offenbar die richtige Erklärung für die Bildung des Schwefeleisens, die nichts mit Sauerstoffmangel, nach Sachs, zu thun hat. In einer Lösung, die stets schwach sauer gehalten wird, findet nie Bildung von Schwefeleisen statt, wie ich aus vielfachen Beobachtungen gefunden habe.

Die Beobachtung der alkalischen Reaction war mir doppelt interessant, als ich wenige Tage darauf Knop's Centralblatt vom 21. August erhielt, worin er dieselbe Beobachtung mittheilt, die ich also gleichzeitig mit ihm gemacht habe. Später am 28. August erklärte Knop das Mifslingen seiner früheren Versuche ganz einfach dadurch, dafs die Veränderung der Reaction der Lösung übersehen sei und dafs diese die ungünstigen Resultate herbeigeführt habe. In dieser Ansicht kann ich ihm ganz unbedingt beistimmen, sie ist ganz entschieden richtig.

Meine krank gewordenen Pflanzen noch retten zu können, dazu schien wenig Hoffnung vorhanden zu sein. Ich versuchte es jedoch, nahm sie aus der Flüssigkeit, wusch die Wurzeln zunächst mit einer grofsen Menge Wasser, tauchte sie dann in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert war, wusch wieder mit reinem Wasser und brachte sie so in eine frisch bereitete Normallösung.

Zu meiner grofsen Freude sah ich bald darauf das Ansehen der Blätter sich bessern, die Pflanzen erholten sich sichtlich, sie trieben neue zahlreiche Wurzeln und am 10. September konnte ich meinen ersten vortrefflich ausgebildeten Maiskolben mit 370 Körnern, die sich später als völlig keimfähig erwiesen, ernten. Von der zweiten Pflanze erhielt ich am 27. September einen ebenfalls reifen Kolben mit 290 Körnern.

Vollständig getrocknet und nach Abzug der Aschenbestandtheile wog die erste Pflanze 59½ Grm., die zweite 51 Grm. Da das Samenkorn im wasserfreien Zustande und nach Abzug der Asche 104 Milligrm. wog, so war also bei meinen beiden Pflanzen nicht wie bei Sachs 86 Th. Pflanze von 1 Theil Samen, sondern in der einen circa 570, in der anderen 490 Th. organische Substanz von 1 Th. organischer Substanz des Samens erzeugt worden.

Die Frage : Kann eine Maispflanze in wässerigen Lösungen ihrer Nährstoffe *wachsen*? ist durch diese Versuche erledigt, und zwar auf so einfache Weise, dafs Jeder Maispflanzen künstlich produciren kann, eben so leicht wie ein Apotheker ein Recept anfertigt, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt :

Man nehme Anfangs Mai Maiskörner, lasse sie in Wasser keimen und Wurzeln treiben, setze sie in eine Lösung, welche die Nährstoffe der Maispflanze in dem Verhältnifs enthält, wie sie die Aschenanalyse nachweist, füge so viel salpetersaures Ammoniak hinzu, dafs auf je 1 Th. Phosphorsäure der Lösung 2 Th. Stickstoff kommen, und verdünne mit destillirtem Wasser bis zu einer Concentration von 3 Promille. Man lasse die Pflanze an einem sonnigen Orte wachsen, ersetze das durch die Blätter verdunstende Wasser täglich durch destillirtes Wasser, und prüfe die Lösung häufig auf ihre Reaction. Sobald sie nicht mehr schwach aber deutlich sauer reagirt,

füge man einige Tropfen verdünnte Phosphorsäure hinzu, und man wird sicher grofse, kräftig ausgebildete Pflanzen erhalten, die unter günstigen Umständen eine Höhe von 7 Fufs erreichen.

Nach Erledigung dieser Frage drängt sich unwillkürlich die zweite Frage auf : War diese Vegetation *normal*, oder *abnorm* ?

Bei der im Boden gewachsenen Maispflanze bilden sich vorzugsweise kräftige, stämmige Wurzeln, deren Anzahl verhältnifsmäfsig nicht grofs ist und die mit nicht vielen feinen Faserwurzeln besetzt sind.

Bei der Wassermaispflanze ist dieses ganz anders; es bildet sich eine Masse von feinen dünnen Wurzeln, die unter Umständen ein ganzes 3 Liter fassendes Gefäfs ausfüllen und eine bedeutende Länge erreichen können.

Eine im freien Lande gewachsene Maispflanze von demselben Samen, mit welchem die Wasserversuche angestellt waren, und von mittlerer Gröfse, wog im wasserfreien Zustande 346 Grm. Das höchste Erntegewicht, wasserfrei, welches ich je erreicht habe, betrug nur 84 Grm.

Der Aschengehalt des Strohs (Stamm, Blätter, Wurzeln) einer im freien Lande gewachsenen Maispflanze betrug 11,4 pC.; der Aschengehalt der Wasserpflanzen schwankte zwischen 8,5 und 15,9 pC. der Trockensubstanz, durchschnittlich war er bei den Wasserpflanzen höher, als bei den Landpflanzen.

Dieselbe Asche der Landpflanzen ist alkalisch und enthält 4 pC. Kohlensäure; die Asche der Wassermaispflanzen enthielt bei den meisten Exemplaren keine Spur von Kohlensäure, nur in einem Falle 1,4 pC.

Es geht hieraus hervor, dafs wir zwar im Stande sind, die *Maispflanze* in eine *Wasserpflanze* zu verwandeln, dafs aber die Maiswasserpflanzen sich durch Vieles von den gewöhnlichen unterscheiden, dafs daher die Maispflanze nicht

normal in wässerigen Lösungen ihrer Nährstoffe zu wachsen vermag.

Wir können nun auch mit völliger Sicherheit eine dritte Frage beantworten, und diese lautet : Können Landpflanzen von im Boden gelösten Bestandtheilen leben, wenn der Boden nicht eine ganz bestimmt ausgesprochene Wirkung auf die Pflanzennährstoffe ausübt?

Darauf müssen wir antworten : Nein, denn die Pflanzen würden zu Grunde gehen, wenn der Boden nicht die Eigenschaft hätte, die freiwerdenden Alkalien zu absorbiren, und zwar so, dafs die Pflanzen nur durch eigne Mitwirkung die ihnen nöthige Menge aufnehmen können.

Was nun die übrigen Pflanzen betrifft, so zeigte sich sehr bald, dafs der 10. Juni ein zu später Termin zum Anfange solcher Versuche sei. Die beiden an diesem Tage in die Normallösung gebrachten Pflanzen blieben sichtlich gegen die beiden anderen, welche 10 Tage früher gepflanzt waren (wenn ich mich so ausdrücken darf), zurück; sie wuchsen zwar auch rasch in die Höhe und wurden schliefslich eben so grofs wie die anderen. Ihre weiblichen Blüthen entwickelten sich so spät, dafs die Antheren der männlichen Blüthen verstäubt hatten, als die Pistille hervorkamen. Nur an einem Kolben waren drei reife Körner.

Die Pflanzen der zweiten Versuchsreihe, die kein Ammoniak bekamen, hatten von Anfang an ein bleichsüchtiges Ansehen, die Blätter waren zeisiggelb. Drei der Pflanzen gingen zeitig zu Grunde, ihre Trockensubstanz betrug nur zehnmal mehr als die des Samens. Die vierte Pflanze wurde später in Normallösung gebracht; sie erholte sich darin zwar etwas, bekam aber doch keine grünen Blätter. Ihr Erntegewicht war 18mal höher als das des Samens.

Die Pflanzen der dritten Versuchsreihe, die ohne Salpetersäure gezogen werden sollten, gingen bald darauf zu Grunde.

Ihr Erntegewicht, wasserfrei, war etwa doppelt so hoch als das des Samens. Ob die Zerstörung der Pflanzen darin ihren Grund hat, dafs die Maispflanzen darauf angewiesen sind, wenigstens einen Theil ihres Stickstoffs in Form von Salpetersäure aufzunehmen, oder ob die Form, in welcher ihnen das Ammoniak gegeben wurde, nicht zuträglich war, darüber müssen weitere Versuche entscheiden. Vielleicht ist Beides der Fall. Die im freien Lande gewachsene Maispflanze enthält wenigstens eine bedeutende Quantität salpetersaurer Salze.

Bei den Pflanzen der vierten Versuchsreihe, die nur Mineralsalze ohne Stickstoff bekommen hatten, blieb die Vegetation ganz zurück; es bildeten sich kleine Blätter, die nach einander wieder abstarben, um neue Blättchen entstehen zu lassen. Die Pflanzen lebten aber bis zur Ernte Ende September. Sie hatten aus 1 Theil organischer Substanz des Samens 12 Theile organische Substanz gebildet und enthielten aufserdem eine grofse Menge Asche. Ihre Wurzeln enthielten 22,8 pC., Stamm und Blätter 16,7 pC. Asche. Diese Pflanzen zeichneten sich vor allen übrigen dadurch aus, dafs sie viele und lange Wurzeln trieben. Während bei der Normalpflanze auf 100 Theile Pflanzensubstanz (mit Ausschlufs des Kolbens) 13 Theile Wurzeln kamen, hatten diese Pflanzen über 30 Gewichtstheile Wurzeln auf 100 Theile Pflanzensubstanz.

Zwei der Pflanzen bekamen in einer späteren Versuchsperiode eine geringe Menge salpetersaures Ammoniak. Der Einflufs desselben war sehr bald bemerklich, die Vegetation schritt rasch vorwärts; bei der einen Pflanze, die jedoch sehr klein blieb, zeigte sich bald eine männliche Blüthe; die weibliche Blüthe blieb lange zurück und wurde von anderen Pflanzen befruchtet, da die Antheren längst verstäubt waren. Bei der Ernte fand sich ein Kolben mit sechs befruchteten Körnern, die aber nicht reif waren.

Die vierte Pflanze dieser Versuchsreihe, die ebenfalls einen Zusatz von salpetersaurem Ammoniak und später Normallösung erhalten hatte, zeigte eine gleichmäfsigere Vegetation, sie entwickelte sich langsam zu einer bedeutenden Höhe; obgleich sie männlich und weiblich zugleich blühte und auch etwas Blüthenstaub bildete, so war doch eine Ausbildung der Frucht der vorgerückten Jahreszeit wegen nicht möglich. Sie hatte am 16. November 15 nicht ganz reife Körner.

Bei den Pflanzen der fünften Versuchsreihe, die kein Natron erhalten hatten, war Anfangs nicht der geringste Unterschied gegen die Pflanzen der Normallösung bemerkbar, sie standen vielleicht noch etwas üppiger wie diese. Später, im August, blieben sie jedoch zurück; nur eine derselben ging rasch bis zu einer bedeutenden Höhe, sie unterschied sich aber von allen anderen dadurch, dafs sie auffallend stark weiblich blühte, und zwar drangen die Pistille schon hervor, als die männliche Blüthe noch von der Blatthülle umschlossen war. Die männliche Blüthe war ganz klein und winzig, sie stäubte wenig. Die Pflanze hatte zehn weibliche Blüthen, von denen eine 13 reife Körner hatte; eine andere war befruchtet, aber nicht gereift. Bei dieser Pflanze trat noch eine andere Eigenthümlichkeit hervor. Ihre Blätter hatten eine ganz andere Form, wie die anderer Maispflanzen. Statt des langen, breiten, palmenartigen Blattes, hatte diese kurze, rasch spitz zulaufende Blätter.

Zwei der Pflanzen dieser Versuchsreihe gingen später zu Grunde.

Die vierte kam zu keiner bedeutenden Entwickelung. Bei der Ernte im November war die männliche Blüthe noch von der Blatthülle umschlossen, an einem Kolben fand sich ein reifes Samenkorn.

Aus diesen Versuchen mufs man folgern, dafs auch das Natron, dem häufig für die Ernährung der Landpflanzen so

wenig Gewicht beigelegt wird, eine ganz bestimmte Rolle spielt und kein unwesentlicher Bestandtheil der Pflanzen ist.

Die Pflanzen der sechsten Versuchsreihe, ohne Kalk, boten fast das meiste Interesse. Schon nach sechs Tagen, wo alle übrigen Pflanzen im Ansehen noch völlig gleich waren, konnte man an diesen ohne Kalk gezogenen Pflanzen deutlich bemerken, wie sie gegen die übrigen zurückblieben. Von da bis zum 20. Tage, wo alle übrigen schon ein kräftiges Wachsthum zeigten, blieben diese stille stehen; sie lebten, ohne aber im geringsten vorwärts zu kommen. Die Pflänzchen waren höchstens 2 CM. hoch und statt einen gerade aufwärts gehenden Stamm zu bilden, waren hier bei zwei Pflanzen (die beiden anderen waren früher durch einen Windstofs fortgeweht) 3 bis 4 gleichmäfsig starke Triebe entwickelt, von denen sich nicht erkennen liefs, welches der Haupttrieb und welches Nebentriebe seien. Da nach einer solchen 5 Wochen dauernden Vegetation offenbar keine Substanzvermehrung mehr zu erwarten war, so wurde eine Pflanze getrocknet, der anderen wurde am 1. Juli ein Zusatz von 0,1 Grm. Kalk als Nitrat gegeben. Es ging dadurch eine wunderbare Veränderung mit der Pflanze vor. Schon nach 5 Stunden, am Abend desselben Tages, drangen aus den welk gewordenen Spitzen 4 frische grüne Triebe hervor, die sich in den nächsten Tagen zu Blättern und Stielen entwickelten. Einer der Triebe entwickelte sich kräftiger wie die anderen, die übrigen kamen ihm aber bald nach, alle bildeten eine Menge von dichtstehenden, aber kleinen Blättern. Die Pflanze war so schön proportionirt und so dicht belaubt, dafs sie als Zierpflanze gelten konnte. Aus allen vier Stielen brachen bald eine grofse Anzahl weiblicher Blüthen hervor, die mit ihren lang herabhängenden Pistillen wesentlich zur Verschönerung der Pflanze beitrugen. Die männliche Blüthe kam

erst spät, sie blieb klein und stäubte nur wenig. Von den acht weiblichen Blüthen waren zwei befruchtet und lieferten dreizehn reife Körner.

Die Pflanze, welche keinen Kalk bekommen hatte, wog nach dem Trocknen 0,300 Grm.; die Pflanze, welche später den Zusatz von salpetersaurem Kalk und darauf Normallösung erhalten hatte, wog trocken 84,300 Grm., sie lieferte von allen Pflanzen das höchste Erntegewicht.

Die Pflanzen der letzten Versuchsreihe, ohne Magnesia, verhielten sich im Anfang ähnlich wie die vorigen. Es trat auch hier ein Stillstand in der Vegetation ein; eine in diesem Zeitpunkt geerntete Pflanze zeigte ein ungefähr achtmal so hohes Gewicht wie der Samen.

Nachdem zwei der übrigen Pflanzen salpetersaure Magnesia bekommen hatten, kamen auch sie vorwärts. Die Vegetationserscheinungen waren aber ganz anders, wie bei den „kalkfreien" Pflanzen. Die Triebe gingen rasch in die Höhe, an ihrer Spitze bildete sich frühzeitig eine männliche Blüthenknospe, die aber keinen Samenstaub bildete, weibliche Blüthen entwickelten sich gar nicht. Nur bei einer der Pflanzen konnte später bei der Zerlegung ein kleines, kaum mit bloſsem Auge erkennbares Ovarium entdeckt werden.

Wir sehen also hier ganz das Gegentheil von den Pflanzen, denen im Anfang der Vegetation der Kalk gefehlt hatte; diese neigten vorzugsweise zur Bildung weiblicher Blüthen, während die Pflanzen, welche Mangel an Magnesia gelitten hatten, voreilig zur Bildung von unfruchtbaren männlichen Blüthen kamen.

Aus diesen Versuchen geht mit Evidenz hervor, daſs *alle* mineralischen Nährstoffe gleichwerthig sind, daſs Natron nicht durch Kali, daſs Kalk nicht durch Magnesia, daſs Magnesia nicht durch Kalk ersetzt werden kann, daſs eine Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs nicht statt hat. Die

Entscheidung der Frage, ob Salpetersäure und Ammoniak erforderlich sind, oder ob und wieweit sie sich vertreten können, mufs vorläufig noch offen gehalten werden; doch hoffe ich, diese im nächsten Sommer zum Abschlufs zu bringen.

Beschreibung der Versuche.

Der Same war eine kleine Varietät des amerikanischen Mais, die unter dem Namen Kückenmais — chicken corn — bekannt ist. Er wurde nach aus Paris bezogenem Samen in Weende angebaut. Unmittelbar daneben stand im Sommer 1860 auf den Versuchsbeeten der sog. spitze Mais, der eine Bastardirung herbeiführte, die am Samen noch nicht bemerkbar war, die sich aber bei den Wasserversuchen zeigte, indem der eine der 1861 geernteten Kolben ganz die characteristische Form des spitzen Mais hatte, während eine andere Pflanze runde Körner von Kückenmais producirte.

Für die Versuche wurden aus zwei Kolben die gröfsten Körner ausgesucht und diese wogen im Durchschnitt nach einer Reihe von Bestimmungen 0,121 Grm., nach Abzug des Wassers (12,7 pC.) und der Asche (1,8 pC.) 0,104 Grm.

Die Keimung geschah in Glasschalen, auf deren Boden sich eine dünne Schichte Wasser befand und die mit Glasplatten lose bedeckt waren, um der Luft freien Zutritt zu lassen. Am dritten Tage war der Wurzel- und Blattkeim jeder bis zu 5^{mm} Länge gewachsen. Die Pflänzchen wurden dann mittelst eines Stückchens Guttapercha so auf ein mit destillirtem Wasser gefülltes Reagensrohr gelegt, dafs die Wurzeln ganz in dieses eintauchten, dafs das Korn aber nicht vom Wasser berührt wurde. Das verdunstende Wasser wurde täglich durch destillirtes Wasser, welches gleiche Temperatur hatte, ersetzt. Nach durchschnittlich 10 Tagen hatten die

Wurzeln eine Länge von 10 CM. erreicht, es hatten sich drei Blättchen entwickelt. Nach den ersten mifslungenen Versuchen wurden so viel Pflänzchen gezogen, dafs mir am 10. Juni 34 Stück ganz gleichmäfsig entwickelte zur Verfügung standen.

Es waren bei dieser Art der Keimung und ersten Entwickelung somit alle Vorsichtsmafsregeln getroffen, um die Pflanzen nicht irgend welche fremde Substanz aufnehmen zu lassen. Da durch die Versuche erwiesen ist, dafs eine Vegetation bei völligem Ausschlufs des Bodens möglich ist, so werde ich bei meinen künftigen Versuchen, die schon eingeleitet sind, eine bequemere Methode anwenden. Es werden oben und unten offene Glasröhren mit einem Stückchen Callico verschlossen, mit reinem Quarzsand, der durch Behandlung mit Salzsäure, Schlämmen, Waschen und Glühen von allen fremden Beimengungen befreit ist, gefüllt. In die oberste Schichte des Sandes wird das Korn gelegt und das so vorgerichtete Rohr gemeinschaftlich mit vielen anderen in ein gröfseres, bis zu einem Drittel seiner Höhe mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäfs gestellt. Nach Beendigung des Keimungsprocesses, wenn die Pflanzen so weit entwickelt sind, dafs sie in Nährstofflösungen gebracht werden können, wird das Rohr unten geöffnet, in Wasser gestellt, um den Sand herausfallen zu lassen und die Pflanzen mit ganz unversehrten Wurzeln in andere Gläser mit Lösung gebracht.

Da keine Analysen der ganzen Maispflanzen vorliegen und mir im Frühjahr auch kein Material dazu zur Verfügung stand, so combinirte ich aus dem Durchschnitt der vorhandenen Analysen von Maiskörnern und Stroh die muthmafsliche Zusammensetzung der ganzen Pflanze, unter der Voraussetzung, dafs auf 1 Thl. Körnerasche 50 Thl. Strohasche kommen würde, — ein Verhältnifs, welches, wie ich jetzt

weifs, wohl nicht streng richtig ist, welches aber insofern genügt hat, als die Pflanzen vortrefflich damit gediehen.

Die angewandten Verhältnisse waren :

Kali	35,9
Natron	1,0
Kalk	10,8
Magnesia	6,0
Eisenoxyd	2,3
Schwefelsäure	5,2
Chlor	1,3
Phosphorsäure	9,1
Kieselsäure	28,5
Stickstoff	18,2.

Die *Kieselsäure* wurde immer als kieselsaures Kali gegeben, das noch fehlende *Kali* als Salpeter. Bei der Versuchsreihe 3, welche ohne Salpetersäure ausgeführt werden sollte, wurde statt dessen schwefelsaures Kali angewandt.

Die *Phosphorsäure* als gewöhnliches krystallisirtes phosphorsaures Natron; in der 5. Versuchsreihe, bei der das Natron ausgeschlossen wurde, als Kalisalz (2KO, HO, PO_5), von dem eine concentrirte Lösung von bestimmtem Gehalt an Kali und Phosphorsäure dargestellt wurde. Da das phosphorsaure Natron mehr Natron enthält, als für die Zusammensetzung der Asche erforderlich ist, so war in den Flüssigkeiten für die Versuchsreihen 1 bis 4 ein Ueberschufs dieser Base; später wurde entsprechend weniger phosphorsaures Natron, dafür mehr von dem Kalisalz angewandt.

Die *Schwefelsäure* als schwefelsaure Magnesia, mit Ausnahme von 7, wo schwefelsaures Ammoniak gegeben wurde. Die fehlende Magnesia wurde in Form von salpetersaurer Magnesia hinzugefügt.

Das *Eisenoxyd* in Form von reinem sublimirtem Chlorid.

Der *Kalk* als salpetersaures Salz, bei 3 als Chlorcalcium.

Das *Ammoniak* als salpetersaures, schwefelsaures Salz oder als Salmiak.

Es war nun nicht zu vermeiden, dafs von dem einen oder dem anderen Stoffe nicht ein gröfserer oder geringerer Ueberschufs angewandt wurde. Namentlich gilt dieses vom Natron und Chlor. Wie weit diese Abweichungen gingen, zeigt die folgende Tabelle I.

Tabelle I.

	Beabsichtigte Zusammensetzung	Versuchsreihen :						
		1. Normal	2. Ohne Ammoniak	3. Ohne Salpetersäure	4. Ohne Stickstoff	5. Ohne Natron	6. Ohne Kalk	7. Ohne Magnesia
Kali	35,9	35,9	52,0	35,9	35,9	35,9	35,9	35,9
Natron	1,0	8,0	8,0	8,0	8,0	—	1,0	1,0
Kalk	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	—	19,2
Magnesia	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	13,7	—
Eisenoxyd	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Schwefelsäure	5,2	5,2	5,2	26,9	26,9	5,2	5,2	5,2
Chlor	1,3	19,7	3,1	66,5	16,8	3,1	3,1	3,1
Phosphorsäure	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
Kieselsäure	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5
Stickstoff	18,2	18,2	18,2	18,2	—	18,2	18,2	18,2

Erste Versuchsreihe. Normal.

Zusammensetzung der Lösung :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali*)	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
37,4 Grm. salpeters. Kali	17,6	—	—	—	—	—	—	—	—	4,9
45,9 „ phosphors. Natron	—	8,0	—	—	—	—	—	9,1	—	—
15,5 „ schwefels. Magnesia	—	—	—	2,6	—	5,2	—	—	—	—
108 CC. salpeters. Kalk**)	—	—	10,8	—	—	—	—	—	—	5,0
35 CC. salpeters. Magnesia***)	—	—	—	3,4	—	—	—	—	—	2,2
25,1 Grm. Salmiak	—	—	—	—	—	—	16,6	—	—	6,1
4,7 „ Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	35,9	8,0	10,8	6,0	2,3	5,2	19,7	9,1	28,5	18,2

*) Enthielt in 100 CC. 6,24 Grm. Kali und 9,72 Grm. Kieselsäure.

**) 100 CC. = 10 Grm. MgO.

***) 100 CC. = 10 Grm. CaO.

Die Lösung, wie alle folgenden, war so bereitet, dafs in der einen Hälfte kieselsaures und salpetersaures Kali und phosphorsaures Natron, in der anderen Hälfte die übrigen Salze enthalten waren. Jede Lösung war in ungefähr 10facher Concentration hergestellt, und erst kurz vor dem Gebrauche wurde jede im richtigen Verhältnifs mit Wasser verdünnt; beide wurden gemischt und tropfenweise mit so viel verdünnter Salzsäure — später mit Phosphorsäure — vermischt, bis ein gutes Lackmuspapier gerade schwach geröthet wurde.

Der Gehalt an wasserfreien Salzen betrug 178,8 Grm.; es wurde daher, um eine Concentration von 3 Promille hervorzubringen, bis auf 59,6 Liter verdünnt.

Anfangs vegetirten die Pflanzen in cylindrischen Gläsern (Einmachegläsern) von circa 500 CC. Inhalt, später kamen sie in solche von 2 bis 3 Liter Inhalt. Um das Licht von den Wurzeln abzuhalten, waren die Gläser mit Pappe umbunden. Auf den Gläsern lagen Holzbrettchen, in die bis zur Mitte ein 3 CM. breiter Einschnitt gemacht war; in diesen Schlitz wurde ein Kork so eingeklemmt, dafs die mit Baumwolle lose umwickelte Pflanze dadurch gehalten wurde; der Rest der Oeffnung wurde mit einer Guttaperchaplatte bedeckt. Später wurde diese Befestigung aufgegeben und statt derselben ein dünner Glasstab oder eine Feder so durch die Wurzeln geschoben, dafs die Pflanze auf dem Stabe oder der Feder, die auf dem Glase lag, ruhte. Die Gläser standen auf niedrigen Bänken. An den beiden Enden der Bänke war ein verticaler Pfosten von 1 Meter Höhe, der später, wenn es erforderlich war, auf 2 Meter erhöht war, befestigt; die beiden Pfosten einer jeden Bank wurden durch mehrere schmale Holzleisten verbunden, so dafs ein Spalier entstand, an welchem die Pflanzen in dem Mafse, wie sie heranwuchsen, durch weiche Fäden befestigt wurden.

Der Versuch begann am 1. Juni mit zwei Pflanzen A und B. Die Pflanzen entwickelten sich kräftig und wuchsen rasch in die Höhe. Beide Pflanzen waren Anfangs in Einem Glase; am 13. Juni wurden sie, da die Wurzeln sich mehr und mehr ausbreiteten und später nicht mehr zu trennen sein würden, jede in ein besonderes Glas gebracht und bekamen frische Lösung.

Am 1. Juli hatten sich auch hier die Wurzeln so vermehrt, dafs gröfsere Gläser von 3 Liter Inhalt gegeben werden mufsten. Während der vorhergehenden Periode waren zwischen beiden Pflanzen nicht unwesentliche Verschiedenheiten bemerkbar. A wuchs vorzugsweise rasch in die Höhe, wobei die Blätter in gröfseren Entfernungen von einander abstanden, während B kleiner blieb und einen mehr gedrungenen Bau hatte.

Am 11. Juli hatten beide je 11 kräftige Blätter, die beiden ersten Blätter waren verwelkt und abgefallen.

Am 17. Juli zeigte B die Knospe der männlichen Blüthe. Am 19. traten die Anfänge der weiblichen Blüthe hervor. Bei A entwickelte sich am selben Tage die männliche Blüthenknospe.

Am 20. Juli bekamen beide Pflanzen frische Lösung, bei der statt der Salzsäure Phosphorsäure zur Neutralisation angewandt wurde.

Am 22. Juli zeigte sich bei A eine weibliche Blüthe, die am 27. die Pistille hervorbrechen liefs.

Am 30. Juli stäubten die Antheren von A.

Am 31. Juli fiel bei B der erste Blüthenstaub. Die weiblichen Blüthen sind noch ganz von Blättern umschlossen, erst am 1. August kamen die Pistille hervor, Am 1. August kam bei A die zweite weibliche Blüthe.

Von dem Tage an, wo die männliche Blüthe hervorkam, trat ein auffallend rasches Wachsthum ein, welches erst mit

der vollen Entwickelung der weiblichen Blüthe aufhörte. So war die Höhe der beiden Pflanzen, vom Wurzelansatz bis zur Spitze der Blüthe gemessen :

	A.	B.
Am 26. Juli	140 CM.	95 CM.
Am 27. Juli	154 „	100 „
Am 31. Juli	185 „	118 „
Am 2. August	198 „	127 „
Am 3. August	200 „	129 „

A war daher in 7 Tagen um 60 CM., B um 34 CM. gewachsen.

Beide Pflanzen standen am 3. August durchaus gut und kräftig. Jede hatte 10 starke Blätter; die 3 bis 4 untersten Blätter waren theils abgefallen, theils durch die aus den Knoten hervorbrechenden Luftwurzeln zerstört.

Am 22. August trat bei der Pflanze A die erwähnte Bildung von Schwefeleisen ein. Nach dem beschriebenen Waschen der Wurzeln bekamen beide Pflanzen neue, ziemlich stark angesäuerte Lösungen, worin sie bis zur Ernte blieben, denen jedoch von Zeit zu Zeit etwas Phosphorsäure zugesetzt wurde, um sie stets schwach sauer zu erhalten.

Am 10. Juni wurden zwei andere Pflanzen C und D in die Normallösung gebracht uud am 15. Juni jeder ein besonderes Glas gegeben. Am 17. Juli kamen sie in grofse Gläser mit frischer Lösung. Am 31. Juli zeigte C die männliche Blüthenknospe. Am 4. August neue Lösung mit Phosphorsäure angesäuert. D zeigt die männliche Blüthe. Die weiblichen Blüthen blieben noch lange zurück, bei C kamen gar keine Pistille hervor, die Antheren verstäuben.

Ernte. — Pflanze A wurde am 10. September geerntet; sie war völlig ausgereift, der Stamm begann zu vertrocknen, der Kolben war hart und dicht mit gelben Körnern besetzt.

Die Höhe der Pflanze betrug vom Wurzelansatz bis zur Spitze der Blüthe gemessen 202 CM. Sie hatte 10 Blätter, von denen das gröfste 60 CM. lang und 6,5 CM. breit war. Der Kolben war ganz normal ausgebildet; die Körner, von gewöhnlicher Gröfse dieser Varietät, zeigten die eigenthümliche Form des spitzen Mais. Er hatte 14 Reihen Körner, jede Reihe enthielt 27 Stück, es sind mithin 370 bis 380 Körner geerntet, die sich später als völlig keimfähig erwiesen. Es wachsen jetzt schon wieder Pflanzen aus diesen Körnern.

Der Kolben war von 11 Blättern umhüllt. Zwischen denselben fand sich eine kleine ganz unentwickelte weibliche Blüthe mit zahlreichen Pistillen. Sie war von 5 Blättern umschlossen. Am Stamm befand sich noch eine dritte, aber nicht befruchtete weibliche Blüthe mit 12 Blättern.

Die einzelnen Theile wurden für sich zunächst bei 60° getrocknet, nach einigen Tagen als lufttrocken gewogen, zerkleinert, und durch Trocknen bei 100° im trockenen Strome von Wasserstoffgas der Gehalt an fester Substanz bestimmt. Zur Bestimmung des Aschengehalts wurden gewogene Theile in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt. Der Wasser- und Aschengehalt des Kolbens dieser Pflanze wurde nach dem von B berechnet, um den Kolben conserviren zu können.

Zur Vergleichung wurde eine Pflanze mittlerer Gröfse derselben Varietät, die im Garten gezogen war, vorsichtig mit den Wurzeln ausgegraben, um darin Wasser- und Aschengehalt zu bestimmen. Sie hatte 3 grofse dicht mit Körnern besetzte Kolben.

	Pflanze A		Pflanze aus dem Garten	
	Trockensubstanz Grm.	Asche Grm.	Trockensubstanz Grm.	Asche Grm.
Wurzeln	3,92	3,97	10,36	15,24
Stamm	9,67		52,39	
Blätter	11,79		42,39	
Kolbenblätter	4,91		28,51	
Körner	34,09	0,82	190,14	3,42
Kolben			22,66	0,54
	64,38	4,79	346,45	19,20
Ab Asche	4,79		19,20	
Organ. Substanz	59,59		327,25	

Die Asche des Stroh's von A enthielt 0,05 Grm. Kohlensäure, die der Gartenpflanze 0,61 Grm. Kohlensäure.

Pflanze B. — Ernte am 27. September. Höhe der Pflanze 127 CM. Sie hatte 10 Blätter. Das gröfste war 59 CM. lang und 4,5 CM. breit. Der Kolben war normal ausgebildet, an der Spitze fehlten jedoch mehrere Körner. 14 Reihen zu 21 Körner = 294 Stück. Der Kolben war mit 9 Blättern umhüllt, zwischen denen sich eine ganz kleine weibliche Blüthe fand, die aber kleiner als die bei der Pflanze A war. Aufserdem war ein Nebentrieb mit 8 zum Theil ziemlich grofsen, zum Theil unentwickelten Blättern und ein kleiner Nebentrieb mit 4 kleinen Blättern vorhanden.

Die Pflanzentheile wogen nach dem Trocknen bei 100° :

Stroh	27,36 Grm.	enthielten	4,35 Grm.	Asche
Kolben	4,24 „	„	0,14 „	„
Körner	24,57 „	„	0,56 „	„
	56,17		5,05.	

Pflanze C. — Ernte am 28. October. 12 Blätter. Am unteren Theile des Stammes waren im October noch 2 kleine Triebe hervorgebrochen, die jeder eine weibliche Blüthe enthielten. Grofse nicht befruchtete weibliche Blüthe, von 10 Kolbenblättern umhüllt.

Gewicht der wasserfreien Pflanze 55,52 Grm.; sie enthielt 5,94 Grm. Asche.

Pflanze D. — Ernte am 28. October. 11 Blätter. An den unteren Internodialknoten waren im October 4 kleine weibliche Blüthen hervorgekommen. An weiblichen Blüthen waren vorhanden: 1 Hauptkolben mit 13 Blättern und 3 reifen Samenkörnern, 1 Zwillingskolben unbefruchtet mit 15 Blättern, 3 kleine unbefruchtete Kolben mit resp. 6, 9 und 10 Blättern.

Gewicht der wasserfreien Pflanze 62,44 Grm., mit 6,49 Grm. Asche.

Zweite Versuchsreihe. Ohne Ammoniak.

Zusammensetzung der Lösung :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
72,4 Grm. salpeters. Kali	33,7	—	—	—	—	—	—	—	—	11,0
45,9 „ phosphors. Natron	—	8,0	—	—	—	—	—	9,1	—	—
15,5 Grm. schwefels. Magnesia	—	—	—	2,6	—	5,2	—	—	—	—
34 CC. salpeters. Magnesia	—	—	—	3,4	—	—	—	—	—	2,2
108 CC. salpeters. Kalk	—	—	10,8	—	—	—	—	—	—	5,0
4,7 Grm. Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	52,0	8,0	10,8	6,0	2,3	5,2	3,1	9,1	28,5	18,2

Der Gehalt an wasserfreien Salzen betrug 196,4 Grm.; es wurde daher bis zu 65,4 Liter verdünnt.

Da aller Stickstoff in Form von Salpetersäure gegeben werden sollte, so mufste ein bedeutender Ueberschufs an Kali angewandt werden.

Der Versuch, wie alle folgenden, begann am 10. Juni. In den ersten 10 bis 12 Tagen war nichts Besonderes zu bemerken; die Pflanzen wuchsen eben so wie die anderen, ihre Farbe war aber etwas blasser, als die der übrigen Pflanzen.

Am 1. Juli wurden alle vier Pflanzen bleichsüchtig. Die Blätter waren hell gelblichgrün, die Vegetation blieb gegen

die der übrigen zurück. In diesem Zustande verharrten die Pflanzen bis zum 12. Juli, sie hatten bis dahin nur wenige schwächliche Blätter. Ein Zusatz von 0,200 Grm. salpetersaurem Ammoniak bei zwei Pflanzen bewirkte keine Veränderung. Am 23. Juli wurden ganz neue Lösungen bereitet und darin denselben Pflanzen 0,200 Grm. essigsaures Ammoniak gegeben, um zu sehen, ob die grofse Menge der in der Lösung enthaltenen Mineralsäuren einen schädlichen Einflufs ausübe und ob dieser durch die Essigsäure ausgeglichen werden könne. Die so behandelten Pflanzen A und B wurden wenige Tage darauf welk und starben am 31. Juli ab.

Am 4. August bekamen die beiden Pflanzen C und D Normallösung, die mit Phosphorsäure neutralisirt war. Diese Veränderung hatte auf C keinen Einflufs mehr, sie starb am 9. August. D erholte sich etwas, ihre Farbe wurde etwas grüner, sie blieb aber bis zur Ernte am 27. September kümmerlich und kam zu keiner Entwickelung.

Ernte. — Die Pflanzen A, B und C wogen getrocknet 3,57 Grm., durchschnittlich also 1,19 Grm.

Pflanze D wog 2,39 Grm.; sie enthielt 0,54 Grm. Asche oder 22,8 pC.

Der abnorm hohe Aschengehalt wurde bei allen Pflanzen beobachtet, die in Folge Mangels eines Nährstoffs zu keiner regelrechten Entwickelung kamen. Es scheint, dafs in einem solchen Falle die Pflanze fortwährend von den Salzen aufnimmt, ohne sie aber in ihrem Organismus verwerthen zu können, weil einer der zu ihrer Ernährung erforderlichen Stoffe fehlt.

Dritte Versuchsreihe. Ohne Salpetersäure.
Zusammensetzung der Lösung :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
32,5 Grm. schwefels. Kali	17,6	—	—	—	—	14,9	—	—	—	—
45,9 „ phosphors. Natron	—	8,0	—	—	—	—	—	9,1	—	—
36,9 „ schwefels. Magnesia	—	—	—	6,0	—	12,0	—	—	—	—
108 CC. Chlorcalcium *)	—	—	10,8	—	—	—	13,7	—	—	—
74,9 Grm. Salmiak	—	—	—	—	—	—	49,7	—	—	18,2
4,7 „ Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	35,9	8,0	10,8	6,0	2,3	26,9	66,5	9,1	28,5	18,2

*) 100 CC. = 10 Grm. CaO.

Der Gehalt an wasserfreien Salzen betrug 184 Grm., es wurde daher bis zu 61,3 Liter verdünnt. In grofsem Ueberschufs verhanden sind in dieser Lösung Schwefelsäure und Chlor.

Die vier Pflanzen hatten ein rasches Ende. In den ersten Wochen entwickelten sie sich ziemlich gut, aber schon am 1. Juli waren zwei Pflanzen A und B ganz zu Grunde gegangen; C stand sehr schlecht und starb am 11. Juli; D schien am 1. Juli noch ziemlich lebhaft zu sein, am 17. Juli ging auch sie zu Grunde.

Die Pflanzen A und B wogen zusammen 0,408 Grm., durchschnittlich also 0,204 Grm.

Vierte Versuchsreihe. Ohne Stickstoff.
Zusammensetzung der Lösung :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
32,5 Grm. schwefels. Kali	17,6	—	—	—	—	14,9	—	—	—	—
45,9 „ phosphors. Natron	—	8,0	—	—	—	—	—	9,1	—	—
36,9 „ schwefels. Magnesia	—	—	—	6,0	—	12,0	—	—	—	—
108 CC. Chlorcalcium	—	—	10,8	—	—	—	13,7	—	—	—
4,7 Grm. Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	35,9	8,0	10,8	6,0	2,3	26,9	16,8	9,1	28,5	—

Der Gehalt an wasserfreien Salzen war 148,4 Grm., es wurde bis zu 49,4 Liter verdünnt.

In der ersten Woche zeichneten sich die vier zu dieser Versuchsreihe gehörenden Pflanzen vor allen übrigen durch ein prächtiges Wachsthum und dunkelsaftige grüne Blätter aus. Zwischen dem 16. Juni und dem 1. Juli trat aber schon ein Stillstand ein. Der Stamm wurde schwach, die Blätter spitz, die unteren wurden roth.

Am 11. Juli hatten die Pflanzen fünf Blätter, von denen die beiden oberen frisch aber etwas hell, die unteren roth waren. Sie haben sämmtlich auffallend lange Wurzeln getrieben, die sich kreisförmig um den Boden der Gläser legen. Zwei Pflanzen A und B wurden unverändert gelassen; sie lebten bis zur Ernte am 27. September, trieben ab und an neue Blätter, die aber immer kleiner wurden und offenbar nur auf Kosten des in den unteren, dann absterbenden Blättern enthaltenen Stickstoffs gebildet werden konnten. A war bei der Ernte 15 CM., B 24 CM. hoch. Die Wurzeln waren bei A 82 CM., bei B 110 CM. lang.

Die trockenen Wurzeln von A wogen 0,450 Grm., sie enthielten 0,10 Grm. oder 22,8 pC. Asche. Der übrige Theil der Pflanze wog trocken 1,03 Grm. und enthielt 0,17 Grm. oder 16,7 pC. Asche. Das Gewicht der ganzen Pflanze betrug daher 1,48 Grm.

Die Pflanzen C und D bekamen am 11. Juli jede 0,200 Grm. salpetersaures Ammoniak. Am folgenden Tage war der Einfluſs dieses Salzes schon deutlich wahrnehmbar, die oberen rothen Blätter färbten sich von der Spitze herab grün.

Am 17. Juli war die Vegetation schon viel weiter fortgeschritten. Die Pflanzen erhielten nochmals jede 0,200 Grm. salpetersaures Ammoniak. Von dem Tage an ging die Vegetation üppig vorwärts. Beide Pflanzen erreichten am

3. August die Höhe von 33 CM., C hatte eine männliche Blüthenknospe.

Am 4. August bekamen C und D Normallösung.

Die Pflanze C wuchs rasch in die Höhe; bei der Ernte am 27. September, als sie anfing von oben herab trocken zu werden, hatte sie eine Höhe von 75 CM. Der allgemeine Habitus der Pflanze war schwächlich, sie hatte einen sehr dünnen Stamm. Grofse männliche Blüthe, die zu rasch verstäubt war, um eine genügende Befruchtung zu bewirken. Die Pflanze hatte 11 Blätter, das gröfste 44 CM. lang und 3,3 CM. breit. Der Kolben hatte 12 Reihen Körner zu 18 Stück, von denen aber nur sechs ausgebildet waren; auch diese waren nicht ganz reif. Aufserdem hatte sie einen Seitentrieb mit 13 kleinen Blättern, die eine ganz kleine weibliche Blüthe umschlossen.

Die ganze Pflanze wog trocken 10,90 Grm. und enthielt nur 0,92 Grm. oder 8,5 pC. Asche.

Die Pflanze D wuchs viel langsamer und entwickelte sich daher kräftiger. Sie wurde, um die Versuche zum Abschlufs zu bringen, am 15. November in völlig frischem Zustande, bei männlicher und weiblicher Blüthe, getrocknet. Sie hatte eine Höhe von 120 CM. und 13 grofse kräftige Blätter. Ihre Blüthe war ein Zwillingskolben, der 15 nicht ganz reife, aber gut ausgebildete Körner hatte. Sie wog trocken 39,48 Grm. und enthielt 4,216 Grm. oder 14,1 pC. Asche.

Fünfte Versuchsreihe. Ohne Natron.

Zusammensetzung der Lösung:

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
182 „ phosphors. Kali *)	12,1	—	—	—	—	—	—	9,1	—	—
11,7 Grm. salpeters. Kali	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5
15,5 „ schwefels. Magnesia	—	—	—	2,6	—	5,2	—	—	—	—
34 CC. salpeters. Magnesia	—	—	—	3,4	—	—	—	—	—	2,2
108 „ salpeters. Kalk	—	—	10,8	—	—	—	—	—	—	5,0
28,8 Grm. salpeters. Ammoniak	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,5
4,7 „ Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	35,9	—	10,8	6,0	2,3	5,2	3,1	9,1	28,5	18,2

*) 100 CC. = 5 Grm. PO_5 + 6,6 Grm. KO.

Gehalt an wasserfreien Salzen 165,4 Grm., verdünnt zu 55,1 Liter.

Anfangs war die Vegetation dieser Pflanzen eben so gut und vielleicht noch üppiger wie die der Normalpflanzen. Sie wurden eben so wie jene behandelt. Ende Juli blieben drei der Pflanzen zurück. Am 4. August bekamen die beiden schlechtesten Normallösung, die ihnen aber nichts mehr half; sie starben bald darauf, nachdem sie längere Zeit vorher ein bleichsüchtiges Ansehen gehabt hatten. Die vierte Pflanze A wuchs rasch aber sehr schlank in die Höhe, sie hatte bei der Ernte am 30. October eine Höhe von 205 CM. Die männliche Blüthe war klein und verkrüppelt, sie blühte dagegen auffallend stark weiblich. Es waren 10 weibliche Blüthen vorhanden, darunter ein Zwilling mit 13 reifen Körnern; eine andere weibliche Blüthe war befruchtet, aber nicht reif geworden.

Die ganze Pflanze wog trocken 49,63 Grm. und enthielt 5,21 Grm. oder 10,5 pC. Asche.

Die dritte Pflanze B war in ihrem oberen Theile verkrüppelt, die sonst normale männliche Blüthe war bei der

Ernte am 30. October noch von Blättern umschlossen. Sie hatte 10 Blätter und eine vierfache weibliche Blüthe, an der ein reifes Samenkorn befindlich war. Es war mithin etwas Samenstaub von einer anderen Pflanze darauf gefallen.

Die Pflanze wog trocken 32,31 Grm. und enthielt 3,36 Grm. oder 10,4 pC. Asche.

Sechste Versuchsreihe. Ohne Kalk.

Zusammensetzung der Lösung :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
160 „ phosphors. Kali	10,6	—	—	—	—	—	—	8,0	—	—
14,9 Grm. salpeters. Kali	7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	2,0
5,8 „ phosphors. Natron	—	1,0	—	—	—	—	—	1,1	—	—
15,5 „ schwefels. Magnesia	—	—	—	2,6	—	5,2	—	—	—	—
111 CC. salpeters. Magnesia	—	—	—	11,1	—	—	—	—	—	7,2
25 Grm. salpeters. Ammoniak	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,0
4,7 „ Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	35,9	1,0	—	13,7	2,3	5,2	3,1	9,1	28,5	18,2

Gehalt an wasserfreien Salzen 161,6 Grm., verdünnt zu 53,9 Liter. Wegen des fehlenden Kalks ist eine äquivalente Menge Magnesia mehr genommen.

Von den vier Pflanzen wurden zwei in den ersten Wochen durch einen Windstofs fortgeweht.

Die dritte Pflanze A hatte bis zum 17. Juli erst eine Höhe von 2 CM. erreicht und machte offenbar nicht mehr die geringsten Fortschritte. Sie wurde defshalb getrocknet und wog 0,300 Grm.

Die vierte Pflanze B erhielt am 1. Juli 0,100 Grm. Kalk als salpetersaures Salz und am 4. August Normallösung. Ihr Wachsthum ist oben beschrieben. Sie hatte bei der Ernte am 15. November vier Stämme von resp. 107, 95, 75, 70 CM. Höhe, die dicht mit Blättern besetzt waren. Sie hatte

acht ziemlich stark entwickelte Kolben, von denen zwei befruchtet waren und dreizehn reife Körner trugen. Sie wog trocken 84,30 Grm. und enthielt 8,22 Grm. oder 9,75 pC. Asche.

Ohne Kalk war also die Vegetation beendet, als die Pflanze 0,300 Grm. wog, durch den Zusatz des Kalks konnte ihr Gewicht auf 84,30 Grm. gesteigert werden.

Siebente Versuchsreihe. Ohne Magnesia.

Zusammensetzung der Lösung :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	N
293 CC. kiesels. Kali	18,3	—	—	—	—	—	—	—	28,5	—
160 „ phosphors. Kali	10,6	—	—	—	—	—	—	8,0	—	—
14,9 Grm. salpeters. Kali	7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	2,0
5,8 „ phosphors. Natron	—	1,0	—	—	—	—	—	1,1	—	—
192 CC. salpeters. Kalk	—	—	19,2	—	—	—	—	—	—	8,9
16,8 Grm. salpeters. Ammoniak	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,6
8,6 „ schwefels. Ammoniak	—	—	—	—	—	5,2	—	—	—	1,7
4,7 „ Eisenchlorid	—	—	—	—	2,3	—	3,1	—	—	—
	35,9	1,0	19,2	—	2,3	5,2	3,1	9,1	28,5	18,2

Gehalt an wasserfreien Salzen 168,7 Grm., verdünnt zu 56,2 Liter.

Die Pflanzen verhielten sich im Wesentlichen wie die der vorigen Versuchsreihe, doch blieben sie weder so weit wie diese zurück, noch machte sich der Einflufs der bei zweien derselben später zugesetzten salpetersauren Magnesia (= 0,100 Grm. MgO) eben so rasch wie bei jenen geltend.

Eine Pflanze A, die getrocknet wurde, als kein Fortschritt der Vegetation mehr sichtbar war, wog 0,82 Grm. und enthielt 0,18 Grm. oder 21,4 pC. Asche.

Zwei andere Pflanzen erhielten am 17. Juli salpetersaure Magnesia (0,100 Grm. MgO) und am 4. August Normallösung. Bei der Ernte am 27. September hatte B eine Höhe von 23 CM., C von 42 CM. Beide hatten männliche Blüthen, die

aber keinen Samenstaub bildeten, weibliche Blüthen waren nicht vorhanden. Das gröfste Blatt von C war 46 CM. lang und 3,6 CM. breit. Beide Pflanzen wogen zusammen 12,03 Grm. und enthielten 1,65 Grm. oder 13,7 pC. Asche. Durchschnittlich wog daher jede Pflanze 6,01 Grm. und enthielt 0,82 Grm. Asche.

Uebersicht der Erntegewichte.

Versuchsreihe	Pflanze	Pflanzentheil	Trockensubstanz Grm.	Aschengehalt Grm.	Aschengehalt pC.	Organische Substanz Grm.	Verhältniſs des Samengewichts z. Erntegewicht nach Abzug der Asche
Aus dem Garten		Wurzeln	10,36				
		Stamm	52,39	15,24	11,4		
		Blätter	42,39				
		Kolbenblätter	28,51				
		Körner	190,14	3,42	1,8		
		Drei Kolben	22,66	0,54	2,4		
		Ganze Pflanze	346,45	19,20	5,5	327,25	1:3147
I	A	Wurzeln	3,92				
		Stamm	9,67	3,97	13,1		
		Blätter	11,79				
		Kolbenblätter	4,91				
		Kolben u. Körner	34,09	0,82	2,4		
		Ganze Pflanze	64,38	4,79	7,5	59,59	1:573
	B	Stroh	27,36	4,35	15,9		
		Kolben	4,24	0,14	3,4		
		Körner	24,57	0,56	2,3		
		Ganze Pflanze	56,17	5,05	8,9	51,12	1:491
	C	„ „	55,52	5,94	10,7	49,58	1:477
	D	„ „	62,44	6,49	10,4	55,95	1:538
II	A bis C	„ „	1,19	—	—	—	
	D	„ „	2,39	0,54	22,8	1,85	1:18
III	A u. B	„ „	0,204	—	—	—	
IV	A	Wurzeln	0,45	0,10	22,8		
		Stamm u. Blätter	1,08	0,17	16,7		
		Ganze Pflanze	1,48	0,27	18,2	1,21	1:12
	C	„ „	10,90	0,92	8,5	9,98	1:96
	D	„ „	39,48	5,57	14,1	33,91	1:326
V	A	„ „	49,63	5,21	10,5	44,42	1:427
	B	„ „	32,31	3,36	10,4	28,95	1:278
VI	A	„ „	0,300	—	—	—	—
	B	„ „	84,30	8,22	9,75	76,08	1:731
VII	A	„ „	0,82	0,18	21,4	0,64	1:6
	B u. C	„ „	6,01	0,82	13,7	5,19	1:50

Der Boden;

von *Justus von Liebig* *).

Die schönen, gemeinschaftlich von dem Herrn Professor Nägeli und Dr. Zoeller in dem botanischen Garten in München ausgeführten Vegetationsversuche beweisen auf die schlagendste Weise die Richtigkeit der Schlüsse, zu welchen die Untersuchung der Drain- und anderer Wasser geführt haben. Anstatt, wie diefs bei allen bis jetzt angestellten Versuchen geschah, eine Pflanze in den Lösungen ihrer mineralogischen Nährstoffe zu erziehen, schlugen sie den ganz entgegengesetzten Weg ein, indem sie die Samen der Pflanzen in einem Boden wachsen liefsen, der alle ihre Nahrungsstoffe im unlöslichen Zustande enthielt.

Es ist nicht leicht, eine Materie aufzufinden, welche für solche Versuche die Ackerkrume in allen ihren Eigenschaften ersetzen kann, und man erkennt die Schwierigkeit sogleich daran, dafs keine von Boussingault und Anderen in einer künstlichen, mit allen Nährstoffen reichlich versehenen Erde gezogene Pflanze auch nur entfernt einer anderen vergleichbar war, die im fruchtbaren Ackerboden gewachsen ist; gepulverte Kohle oder Bimsstein vermögen manche Pflanzennährstoffen ihren Lösungen zu entziehen und physikalisch zu binden, sie besitzen aber in feuchtem Zustande nicht die weiche, schmiegsame, nachgebende Beschaffenheit des Thons in der Ackererde, welche die innige Berührung der Wurzel mit den Erdtheilen voraussetzt; am besten eignet sich dazu gröblich gepulverter Torf, der in feuchtem Zustande eine dem Thon entfernt ähnliche, bildsame Masse darstellt, und

*) Aus der 7. Auflage von Liebig's Chemie in Anwendung auf Landwirthschaft.

welcher, wie die Ackererde, alle Pflanzenstoffe aus ihren Lösungen absorbirt. In den Versuchen der Herren Nägeli und Zoeller wurde darum Torfklein (Torfabfälle in Pulverform) zum Vehikel der Nährstoffe gewählt, dessen Absorbirungsvermögen für die verschiedenen Nahrstoffe ermittelt wurde.

Ein Liter Torf, dessen Gewicht 324 Grm. betrug, absorbirte bei Berührung mit Lösungen von kohlensaurem Kali, -Ammoniak, -Natron, saurem phosphorsaurem Kalk, 1,48 Grm. Kali, 1,227 Grm. Ammoniak, 0,205 Natron und 0,890 Grm. phosphorsauren Kalk (= 0,410 Phosphorsäure).

Die so eben angeführten Kali- und Ammoniakmengen drücken nicht die ganzen Quantitäten dieser Stoffe aus, welche der Torf bei völliger Sättigung aufnimmt, sondern nur diejenigen, die derselbe beim einfachen Zumischen der Lösungen und einer Berührung von einigen Stunden absorbirt; setzt man dem Torfpulver mehr von diesen Lösungen zu, so zeigt die Flüssigkeit eine alkalische Reaction, die nach einem oder mehreren Tagen wieder verschwindet, und nach acht Tagen ist die Reaction erst bleibend, wenn das Liter Torf 7,892 Grm. kohlensaures Kali und 4,169 kohlensaures Ammoniak aufgenommen hat. Was wir in dem Folgenden mit gesättigtem Torf bezeichnen, enthält nur $1/5$ des Kali's und $1/3$ des Ammoniaks, welche er vollkommen gesättigt aufnehmen würde.

Zur Herstellung von Bodensorten von ungleichem Gehalte an Nährstoffen wurden drei Mischungen von gesättigtem mit rohem Torfpulver gemacht.

1. Mischung enthielt 1 Vol. gesättigtes Torfpulver
2. „ „ 1 „ „ „ 1 Vol. rohes Torfpulver.
3. „ „ 1 „ „ „ 3 „ „ „

Diese Mischungen stellten Erdsorten dar, in welcher die dritte ein Viertel, die zweite ein Halb von der Quantität der zugesetzten Nährstoffe der ersten enthielt.

Der rohe Torf enthielt 2,5 pC. Stickstoff und 100 Grm. hinterliefsen 4,4 Grm. Asche, worin die Analyse 0,115 Grm. Kali, 0,0576 Grm. Phosphorsäure, ferner Kalk, Eisenoxyd, Kieselsäure, Bittererde, Schwefelsäure, Natron nachwies.

Von jeder dieser Mischungen wurde ein Topf angefüllt, welcher $8^1/_2$ Liter (2592 Grm.) fafste; ein vierter Topf von gleichem Inhalt enthielt rohes Torfpulver.

Mit Berücksichtigung des Aschengehaltes des rohen Torfes enthielt jeder Topf die folgende Quantität von Nährstoffen :

	1. Topf mit rohem Torf	2. Topf $^1/_4$ gesättigter Torf	3. Topf $^1/_2$ gesättigter Torf	4. Topf $^1/_1$ gesättigter Torf
Stickstoff	71 Grm.	2,60	4,32	8,65
Kali	3,18 „	3,075	6,15	12,30
Phosphorsäure	1,586 „	0,83	1,75	3,49.

Die Zahlen für Stickstoff, Kali und Phosphorsäure drücken beim rohen Torf (erster Topf) dessen Stickstoffmenge und die Menge von Kali und Phosphorsäure in der Asche desselben aus, die anderen die Menge der Nährstoffe, welche zugesetzt worden waren.

In jeden dieser Töpfe wurden fünf Zwergbohnen gepflanzt, deren Gewicht bestimmt wurde und die man vorher in reinem Wasser hatte keimen lassen.

Die Pflanzen in den drei gedüngten Töpfen entwickelten sich sehr gleichmäfsig und die Ueppigkeit ihres Wachsthums erregte das Erstaunen aller, die sie sahen.

In dem halb- und viertel-gesättigten Torf hatten die Pflanzen im ersten Monat ein schöneres Aussehen, aber die im gesättigten Torf überholten sie bald, und in der Gröfse und dem Umfang der Blätter war der Unterschied im Verhältnifs zu dem reicheren Boden in die Augen fallend.

Bemerkenswerth war ferner der Einflufs des Bodens auf den Abschlufs der Vegetationszeit. Eine jede der fünf Pflanzen in reinem Torf brachte eine kleine Schote hervor; die fünf Schoten enthielten 14 Samen. Während der Samenreife derselben starben die Blätter von unten nach oben ab, so dafs, noch ehe die Schoten gelb wurden, alle Blätter abgefallen waren. Die Pflanzen im gesättigten Torf blieben am längsten grün, und die Samenreife trat bei diesen am spätesten ein. Die letzte Schote wurde von diesen Pflanzen am 29. Juli, die letzte Schote von den Pflanzen in reinem Torf schon am 16. Juli geerntet.

Die folgende Uebersicht giebt die Ernteerträge von allen vier Töpfen, und zwar die Anzahl der Samen und das Gewicht derselben. Es lieferte Ertrag :

	Der 1. Topf mit rohem Torf	2. Topf mit $^1/_4$	3. Topf mit $^1/_2$	4. Topf mit $^1/_1$ gesätt. Torf	
Stück Bohnen	14	79	80	103	Bohnen
Aussaat	5	5	5	5	„
In Grammen Ertrag	7,9	56,7	74,3	105	Grm.
Aussaat	3,965	3,88	4,087	4,055	„
Mithin	3,9	52,82	70,213	100,945	

Mehrertrag über die Aussaat.

Es fällt hier sogleich der grofse Unterschied in der Anzahl und dem Gewichte der geernteten Samen in die Augen; der an Nährstoffen reichere Boden lieferte nicht nur mehr Samen, sondern auch gröfsere und schwerere Samen, und zwar betrug das Gewicht derselben in Milligrammen durchschnittlich :

	1. Topf	2. Topf	3. Topf	4. Topf	
Eine Saatbohne wog	793	776	817	813	Mgrm.
Eine geerntete „	564	718	917	1019	„

Von den Samen der im ersten Topf (rohem Torf) gewachsenen Pflanzen wogen sieben Stücke nicht mehr als fünf von der Aussaat, und von denen aus dem gesättigten Torf wog ein Stück ein Fünftel mehr, als eine Bohne von der Aussaat.

Vergleicht man die Ernte an Samen mit der Menge der Nährstoffe, welche der Torf in den vier Töpfen enthielt, so bemerkt man sogleich, welchen Einfluſs die Form der Nährstoffe und ihre Verbreitung auf ihr Ernährungsvermögen gehabt hat.

In dem $^1/_4$ gesättigten Torf betrug die Phosphorsäure um etwas mehr als die Hälfte (um 0,83 Grm.) mehr, als die im rohen Torf enthaltene Menge (1,586 Grm.). Das Kali war verdoppelt und die Menge des Stickstoffs nur um $^1/_{27}$ vermehrt worden; die Ernte war aber nicht um $^1/_3$ (entsprechend der zugesetzten Phosphorsäure) höher, als von den im rohen Torf gewachsenen Pflanzen, sondern sie war über dreizehnmal höher. Die schwache Düngung hatte bewirkt, daſs der Torf im zweiten Topf für die Samenbildung allein dreizehnmal mehr, für die ganzen Pflanzen vielleicht aber 30mal mehr Nährstoffe, als der rohe Torf, abgegeben hatte.

Offenbar besaſs von den Aschenbestandtheilen des rohen Torfes nur eine sehr kleine Menge die zur Ernährung der Bohnenpflanzen geeignete Form; sie waren nicht aufnahmsfähig, weil sie in chemischer Verbindung in der Torfsubstanz enthalten waren.

Mit einem rohen Bilde verglichen kann man sich die Nährstoffe in dem rohen Torf eingehüllt von Torfsubstanz denken, welche ihre Berührung mit den Wurzeln hinderte, während die Nährstoffe der gesättigten Torftheile die äuſsere Hülle der Torfsubstanz bildeten.

Die Ernteerträge der Samen zeigen ferner, daſs sie nicht im Verhältnisse standen zu dem Gehalt des Bodens an Nährstoffen, sondern daſs die daran ärmere Mischung weit mehr Samen lieferte, als sie nach dem Gehalte der reicheren hätte liefern sollen.

In den verschiedenen Töpfen verhielten sich :

	2. Topf $^1/_4$ gesättigt	3. Topf $^1/_2$ gesättigt	4. Topf $^1/_1$ gesättigt
Die Düngermenge	1	2	4
Die Ernteerträge hingegen wie	2	2,8	4

Der Grund hiervon ist nicht schwer einzusehen; dafs der $^1/_4$ gesättigte Torf doppelt soviel an Ertrag lieferte, als der Düngung entsprach, beweist, dafs die aufnehmenden Wurzeloberflächen mit doppelt so viel ernährenden Torftheilchen in Berührung gekommen waren. Der $^1/_4$ gesättigte Torf enthielt dem Gewicht nach in jedem Cubikcentimeter nur $^1/_4$ der Nährstoffe des ganz gesättigten, aber durch die Mischung von 1 Vol. des gesättigten mit 3 Vol. des ungesättigten war der erstere weit mehr vertheilt und sein Volum oder seine wirksame Oberfläche gröfser geworden. Wenn man sich den Fall denkt, dafs sich 3 Vol. grobes Torfpulver mit 1 Vol. gesättigtem candiren liefsen, so dafs jedes Stückchen des ersteren vollkommen umgeben oder eingeschlossen wäre von den gesättigten Torftheilchen, so würden die Bohnenpflanzen in einem so zubereiteten Boden gerade so üppig wachsen, wie wenn der Torf in allen seinen Theilen mit Nährstoffen gesättigt worden wäre.

Die erhaltenen höheren Erträge in dem verhältnifsmäfsig ärmeren Boden beweisen demnach, dafs nur die Nährstoffe enthaltende Bodenoberfläche wirksam ist, und dafs das Ertragsvermögen eines Bodens nicht im Verhältnifs zur Quantität an Nährstoffen steht, welche die chemische Analyse darin nachweist; diese Thatsachen beweisen zuletzt, dafs nicht das Wasser durch sein Lösungsvermögen den Pflanzenwurzeln die aufgenommenen Nährstoffe zugeführt hat.

Aus dem Verhalten der mit Nährstoffen gesättigten Erden gegen Wasser ist uns genau bekannt, dafs wenn Wasser aus der gesättigten Erde eine gewisse Menge Ammoniak, Kali

u. s. w. aufgelöst hat, dafs die nämliche Menge Wasser aus einer halbgesättigten Erde (oder aus einer Erde, der man die Hälfte des absorbirten Kali's und Ammoniaks bereits entzogen hat) nicht halb so viel, als aus der gesättigten Erde, weiterhin auflöst, sondern dafs die Erde in eben dem Verhältnifs, als sie in dieser Weise ärmer an Nährstoffen geworden ist, den Rest des Aufgenommenen um so fester hält.

In dem halbgesättigten Torf sind die Nährstoffe weit fester gebunden, als in dem ganz gesättigten, und in dem viertel-gesättigten weit fester, als in dem halbgesättigten.

Wenn demnach auch das Wasser aus dem halbgesättigten ein halbmal so viel Nährstoffe als aus dem ganz gesättigten, und aus dem viertelgesättigten ein halbmal so viel wie aus dem halbgesättigten hätte auflösen und den Wurzeln zuführen können, so hätten die Erträge in keinem Fall gröfser sein können, als dem Gehalte des Bodens an Nährstoffen entsprach; sie waren aber weit gröfser und die Wurzeln nahmen thatsächlich mehr Nährstoffe auf, als das Wasser in dem günstigsten Fall möglicher Weise hätte zuführen können.

In diesen Versuchen ist zum erstenmal der Beweis geführt, dafs die Pflanzen die ihnen nothwendigen Nährstoffe aus einem Boden, der dieselben in physikalischer Bindung, d. h. in einem Zustande enthält, in welchem sie ihre Löslichkeit im Wasser verloren haben, aufzunehmen vermögen, und das Verhalten der Ackererde und des Culturbodens überhaupt giebt zu erkennen, dafs die in diesen enthaltenen Nährstoffe in derselben Form darin zugegen sein müssen, mit dem Unterschiede jedoch, dafs die Erdtheile nicht blofs als Träger derselben dienen, sondern auch die Quelle derselben sind. In einem Boden, der aus Torfklein besteht, wird eine darauf folgende Pflanze nicht zum zweiten Male gleich vollkommen sich entwickeln können, wenn die entzogenen Nährstoffe

demselben nicht wieder zugeführt werden; er wird nicht wieder ernährungsfähig werden, wie lange man ihn auch brach liegen läfst.

Ueber die Ueberchlorsäure, deren Hydrate, und einige Salze derselben;

von *Henry E. Roscoe.*

Unsere ganze Kenntnifs über die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure beruht auf den Analysen des überchlorsauren Kaliums. Stadion*) fand darin (1816) 45,92 pC. Sauerstoff; Mitscherlich**) (1830) 46,06 pC.; Serullas***) (1830) 46,20 pC. und Marignac†) (1841) 46,17 pC. Die Formel $KClO_4$ verlangt 46,17 pC., wenn das Atomgewicht des Chlors = 35,5 und das des Kaliums = 39,0 gesetzt wird.

Weder die flüssige Säure noch die krystallisirte sind je analysirt worden, und auch von den Salzen scheint aufser dem Kaliumsalz nur die Zusammensetzung des Ammonium- und Baryumsalzes bestimmt worden zu sein. Dafs diese so höchst interessante Säure so sehr vernachlässigt worden, hat wohl vorzüglich darin seinen Grund, dafs die Darstellung gröfserer Mengen derselben ihre Schwierigkeiten hat.

Die vorliegende Mittheilung enthält die Resultate einer Untersuchung dieser Säure, die, wie ich glaube, unsere Kennt-

*) Gilbert's Ann. LII, 197 und 339.

**) Pogg. Ann. XXV, 287.

***) Ann. chim. phys. XLV, 270.

†) Diese Annalen XLIV, 11.

nisse der Zusammensetzung und Eigenschaften derselben etwas erweitert.

Von den verschiedenen Methoden der Darstellung wurde folgende Modification der Serullas'schen als die beste befunden, um größere Mengen verdünnter reiner Säure zu gewinnen.

Eine gröfsere Menge Kieselfluorwasserstoffsäure, die durch Zersetzung von Flufsspath und Sand mit Schwefelsäure in Krügen von Steingut dargestellt war, wurde mit chlorsaurem Kalium (anstatt überchlorsaurem, wie Serullas angiebt) zum Kochen erhitzt. Für je 1 Kilogrm. Flufsspath wurden 600 Grm. $KClO_3$ genommen. Nach dem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit decantirt und durch Kochen concentrirt, wobei sich eine neue Menge Kieselfluorkalium ausschied, und diefs wiederholt, bis sich dichte weifse Dämpfe von Ueberchlorsäure zeigten, und dann destillirt. Die Zersetzung der Chlorsäure geht auf diese Weise sehr ruhig von Statten. Das Destillat wurde mittelst überchlorsauren Silbers und überchlorsauren Baryums von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure befreit und rectificirt*).

4 Kilogrm. chlorsaures Kalium lieferten ungefähr 500 Grm. reine concentrirte wässerige Säure, als eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit, die die gröfste Aehnlichkeit mit concentrirter Schwefelsäure zeigt.

Von dieser wässerigen Säure habe ich die zuerst von Serullas beobachtete krystallisirte Ueberchlorsäure, die ein Hydrat ist, sowie die reine Säure ClO_4H erhalten, welche letztere vorher noch nicht bekannt war und die ein höchst interessanter Körper ist.

---

*) Ich benutze diese Gelegenheit, meinem Freunde Dale zu danken für die Bereitwilligkeit, mit der er mir seine Fabrik zur Bereitung der Säure im Grofsen zur Verfügung stellte.

Wird die wässerige Säure mit dem vierfachen Volum concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, so fängt bei 110° C. Zersetzung an, dichte weifse Dämpfe gehen weg und eine leicht condensirbare bewegliche gelbe Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage; die Temperatur steigt nach und nach bis 200°, wo dicke ölige Tropfen überdestilliren, die, sobald sie mit der gelben Flüssigkeit zusammenkommen, zu einer krystallinischen Masse erstarren. Die Flüssigkeiten sowohl als die Krystalle enthalten immer eine ziemliche Menge mit übergerissener Schwefelsäure und müssen defshalb rectificirt werden. In einer Retorte bis 110° erhitzt erleiden die Krystalle eine ganz ähnliche Zersetzung, wie die eben beschriebene; eine stark rauchende bewegliche Flüssigkeit destillirt zuerst über, später bei 200° kommen dicke ölige Tropfen, die mit der flüchtigeren wieder dieselben Krystalle bilden; dieselben Krystalle erhält man, wenn man die Destillation bei Zeiten unterbricht und Wasser zum Destillat fügt, und auf letztere Weise erhält man sie ganz rein, frei von jeder Spur Schwefelsäure.

I. *Ueberchlorsäure* $ClΘ_4H$. — Die in der eben beschriebenen Destillation zuerst übergehende bewegliche Flüssigkeit ist Ueberchlorsäure, $ClΘ_4H$, die man noch vortheilhafter auf folgende Art gewinnt. Man destillirt einen Theil überchlorsaures Kalium mit vier Theilen ganz concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr in der Vorlage erstarren. Von 100 Grm. Salz erhält man auf diese Weise 14 Grm. Krystalle, die noch stark mit Schwefelsäure verunreinigt sind. Man schmilzt sie und bringt sie in eine kleine Retorte, und erhitzt vorsichtig. Bei 110° tritt die oben beschriebene Zersetzung ein; dichte weifse, stark nach Chlor riechende Dämpfe entwickeln sich und reine Säure verdichtet sich in der Vorlage als bewegliche, gelblich oder mehr oder weniger bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Bei sehr

vorsichtiger langsamer Destillation wird sie aber ganz farblos erhalten.

Man hört mit der Destillation auf, sobald sich Krystalle im Halse der Retorte bilden. Die so erhaltene Flüssigkeit zieht mit aufserordentlicher Begierde Wasser an und mufs daher sogleich hermetisch verschlossen werden, am besten, wegen der äufserst ätzenden und explosiven Natur dieser Verbindung, in Glaskugeln mit lang ausgezogenen Enden.

Die Analyse dieser Substanz wurde auf zweierlei Weise ausgeführt; einmal, indem eine gewogene Menge in das Kaliumsalz verwandelt, dieses gewogen und darin Kalium, Chlor und Sauerstoff bestimmt wurde; dann, indem die Menge Baryum bestimmt wurde, die eine gegebene Menge der Säure neutralisirte.

I. Analyse. 0,7840 Grm. Säure wurden mit Wasser verdünnt, ein geringer Ueberschufs von reinem kohlensaurem Kalium hinzugefügt, Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt, im Wasserbad zur Trockne verdampft. Das essigsaure Kalium wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen*) und das überchlorsaure Kalium auf einem gewogenen Filter bei 100° getrocknet.

Man erhielt 1,0800 Grm. Salz, entsprechend 0,7837 Grm. Ueberchlorsäure oder 99,93 pC.

0,9915 Grm. dieses Salzes wurden in einer langen Röhre von hartem Glase mit ganz reinem Eisenoxyd gemischt erhitzt und verloren 0,4570 Grm. Das Chlor im Rückstande brauchte 0,7683 Grm. Silber zur vollständigen Fällung.

II. Analyse. Säure von einer anderen Bereitung gab folgende Resultate : Gewicht der Säure 1,2185. Gewicht des Kaliumsalzes 1,6785.

0,9660 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,4440 Grm., und zur Fällung des Chlors im Rückstand waren 0,744

*) Versuche haben ergeben, dafs überchlorsaures Kalium in absolutem Alkohol sich ungefähr in demselben Verhältnifs löst, als kohlensaures Baryum in Wasser. Enthält aber der Alkohol geringe Mengen essigsaures Kalium, so ist das überchlorsaure Salz fast absolut unlöslich.

Grm. Silber erforderlich. 0,3165 Grm. des Salzes gaben 0,2010 Grm. schwefelsaures Kalium.

Die Menge des Kaliumsalzes entspricht 1,2179 Grm. Ueberchlorsäure oder 99,95 pC.

III. Analyse. 0,3155 Grm. Säure wurden mit reinem kohlensaurem Baryum gesättigt und im Filtrat das Baryum mit Schwefelsäure gefällt. Man erhielt 0,3660 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,3157 Grm. oder 100,06 pC. $ClΘ_4H$.

Zusammensetzung des Kaliumsalzes :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
Cl	35,5	25,62	25,48	25,37
$Θ_4$	64,0	46,17	46,09	46,24
K	39,0	28,21	—	28,51
	138,5	100,00		100,12.

Die reine Ueberchlorsäure ist eine farblose Flüssigkeit, von 1,782 spec. Gew. bei 15°,5 C. Ihr Dampf ist durchsichtig und farblos, bildet aber an der Luft dicke weifse Dämpfe, indem er mit grofser Begierde Wasser anzieht. Wird die Säure in Wasser getropft, so hört man ein zischendes Geräusch und die Mischung erhitzt sich stark. Läfst man einen Tropfen auf Papier, Holz oder andere kohlenstoffhaltige Substanzen fallen, so tritt Explosion mit Feuererscheinung ein. Noch heftiger ist die Wirkung auf Holzkohle, mit der ein Tropfen fast so heftig wie Chlorstickstoff explodirt. Eigenthümlich ist die Wirkung auf Alkohol; die Säure mischt sich ruhig unter Erwärmen und beim Erwärmen bildet sich Aether; einmal aber trat eine heftige Explosion ein, als der erste Tropfen in einen Porcellantiegel fiel, der ungefähr 2 Grm. absoluten Alkohol enthielt; der Tiegel wurde in kleine Stückchen zerschmettert. In wasserfreien Aether getropft tritt regelmäfsig diese plötzliche Zersetzung der Säure mit heftiger Explosion ein; vielleicht bildet sich dabei das explosive, von Hare und Boyle dargestellte überchlorsaure Aethyl. Beim Arbeiten mit der Säure mufs man die gröfste Vorsicht gebrauchen, indem ein Tropfen auf die Haut gebracht schmer-

zende Wunden erzeugt, die erst nach Monaten heilen. Die Säure läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren und gleicht darin der Salpetersäure. Wenn die farblose Säure erhitzt wird, so färbt sie sich dunkler und dunkler und wird zuletzt ganz undurchsichtig. Bei 75° fängt sie an sich zu zersetzen; die Temperatur steigt bis 92°, wo sie längere Zeit constant bleibt, dicke weifse Dämpfe und ein gelbes, wie Unterchlorsäure riechendes Gas werden entwickelt, und wenige Tropfen einer dunklen wie Brom aussehenden Flüssigkeit destilliren über, die bei der Analyse einen Gehalt von 94,77 pC. $ClΘ_4H$ gaben. Als man das Erhitzen fortsetzte, trat plötzlich eine heftige Explosion ein; die Vorlage wurde zerschmettert; die rückständige Flüssigkeit wurde sogleich farblos und erstarrte beim Erkalten zu weifsen Krystallen, die 87,76 pC. $ClΘ_4H$ enthielten. Ich beabsichtige, die Zusammensetzung und Bildung dieses dunklen explosiven Körper näher zu untersuchen; möglicherweise ist es dieselbe Verbindung, die Millon durch Einwirkung organischer Substanzen auf die sogenannte chlorige Ueberchlorsäure erhielt *).

Die Ueberchlorsäure zersetzt sich von selbst nach einigen Tagen, selbst wenn man sie im Dunklen aufbewahrt. Sie färbt sich nach und nach dunkler und zersetzt sich plötzlich im Verlauf von 1 bis 2 Wochen unter Explosion.

II. *Monohydrat der Ueberchlorsäure* $ClΘ_4H + H_2Θ$. — Die von Serullas entdeckte krystallisirte Säure hat die Zusammensetzung $ClΘ_4H + H_2Θ$. Sie wird gewöhnlich in den Lehrbüchern als die reine Säure $ClΘ_4H$ betrachtet, während Andere sie für das Anhydrid halten **). Man erhält sie am besten rein, indem man die concentrirte reine Säure vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dafs die Mischung beim Er-

---

*) Ann. chim. phys. [3] VII, 333.

**) Fremy und Pelouze, Traité de Chimie; Acide Perchlorique.

kalten fest wird; gewöhnlich sind die so erhaltenen Krystalle gelblich gefärbt, werden aber nach einiger Zeit dem Licht ausgesetzt farblos, im Sonnenlicht bleichen sie sehr schnell. Durch mehrmaliges Schmelzen der Krystalle und theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des flüssigen Theils erhält man die Verbindung leicht rein, wie folgende Analysen zeigen.

I. Gewicht der zweimal umkrystallisirten Säure 0,6710 Grm. Gewicht des überchlorsauren Kaliums 0,7820 Grm.; entsprechend 0,6698 Grm. $ClΘ_4H + H_2O$ oder 84,55 pC. $ClΘ_4H$.
0,636 Grm. dieses Salzes verloren beim Erhitzen zum Rothglühen 0,2935 Grm., und das Chlor im Rückstand erforderte 0,4925 Grm. reines Silber zur Fällung.

II. Gewicht der Säure von einer anderen Bereitung 1,2345 Grm. Mit kohlensaurem Baryum auf oben angeführte Weise behandelt wurden 1,2155 Grm. schwefelsaures Baryum erhalten, entsprechend 1,2363 Grm. $ClΘ_4H + H_2O$ oder 84,89 pC. $ClΘ_4H$.

Zusammensetzung der krystallisirten Ueberchlorsäure:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$ClΘ_4H$	100,5	84,8	84,55	84,89
$H_2Θ$	18	15,2	—	—
	118,5	100,0.		

Zusammensetzung des aus dieser Säure erhaltenen Kaliumsalzes:

	Berechnet		Gefunden
Cl	35,5	25,62	25,45
$Θ_4$	64	46,17	46,15
K	39	28,21	—
	138,5	100,00.	

Die Säure krystallisirt in oft mehrere Zoll langen Nadeln, besonders schön beim Abkühlen einer überschüssiges Wasser enthaltenden Säure. Die Krystalle geben an der Luft dicke weifse Nebel und zerfliefsen sehr rasch, indem sie Wasser anziehen. Der Schmelzpunkt ist 50° C. Eine in einer dünnen Glaskugel enthaltene Menge Säure wurde durch Erwärmen geschmolzen und dann in warmes Wasser getaucht; sie erstarrte zwischen 49,5 und 50° C., und wurde wieder flüssig zwischen 50 und 51°, als man das Wasserbad langsam er-

wärmte. Das spec. Gewicht der flüssigen Säure ist 1,811 bei 50°; beim Erstarren zieht sie sich stark zusammen. Wie oben beschrieben zerfällt das Monohydrat beim Erhitzen in reine Ueberchlorsäure und wässerige Säure. Die Zersetzung beginnt bei 110°; die Temperatur steigt nach und nach höher, wobei sich die Flüssigkeit braun färbt; bei 203° C. (corrigirt) wird die Temperatur constant und farblose wässerige Säure destillirt über.

Die krystallinische Säure löst sich unter starkem Erhitzen in Wasser; auf organische Substanzen wirkt sie nicht so heftig, wie die reine Säure, entzündet aber, besonders im flüssigen Zustande, Holz und Papier.

III. *Wässerige Ueberchlorsäure.* — Es giebt wohl keine andere Säure, die einen solchen Unterschied im reinen Zustande und in ihren Verbindungen mit Wasser zeigt, als Ueberchlorsäure. Die reine Säure, eine stark rauchende bewegliche Flüssigkeit, hat grofse Aehnlichkeit mit Salpetersäure. Das Monohydrat tritt in farblosen Krystallen auf, und die nun zu beschreibende dickflüssige wässerige Säure von hohem constantem Siedepunkt gleicht auffallend Vitriolöl.

Wenn man verdünnte wässerige Ueberchlorsäure destillirt, so geht erst Wasser über, später kommt verdünnte Säure. Die Temperatur steigt bis 203° und die nun übergehende Säure hat eine constante Zusammensetzung.

Mit Natronlauge titrirt ergab sich ein Gehalt von 71,6 pC. $ClΘ_4H$. 0,655 Grm. derselben Säure mit Baryum bestimmt gaben 0,5435 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 71,57 pC. 25 CC. dieser Säure wurden destillirt, bis $^3/_4$ übergegangen war. Analysen mit Natronlauge und mit Baryum ergaben 72,18 pC. $ClΘ_4H$.

Die bei Zersetzung des Monohydrates rückständige Säure kochte ebenfalls bei 203° und hat dieselbe Zusammensetzung, wie die durch Concentration der wässerigen Säure erhaltene.

1,1385 Grm. Säure gaben 1,136 Grm. überchlorsaures Kalium, entsprechend 72,4 pC. $ClΘ_4H$.

0,954 Grm. derselben Säure gaben 0,7995 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 72,28 pC. $ClΘ_4H$.

Man erhält also sowohl durch Concentration wässeriger Ueberchlorsäure, als auch Destillation einer mehr als 72 pC. enthaltenden, eine Säure von 72,3 pC. $ClΘ_4H$, die unverändert bei 203° destillirt.

Dieser Procentgehalt entspricht keiner einfachen Formel, die Zusammensetzung $ClΘ_4H + 2 H_2Θ$ würde 73,63 pC. erfordern, und die wässerige Ueberchlorsäure zeigt daher dasselbe Verhalten in Beziehung auf Siedepunkt und Zusammensetzung, wie ich es früher *) für andere wässerige Säuren nachgewiesen habe, nämlich, dafs constanter Siedepunkt und constante Zusammensetzung mehr von physikalischen als chemischen Anziehungen abhängig sind.

Salze der Ueberchlorsäure.

Von den Salzen der Ueberchlorsäure sind bis jetzt nur wenige genauer untersucht, was seinen Grund darin hat, dafs sie beinahe alle sehr zerfliefslich sind und defshalb nur schwierig in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden können. Ich habe im Folgenden einige, die sich rein erhalten liefsen, analysirt. Die Analysen zeigen zugleich, wie die Bestimmung der Ueberchlorsäure als Kaliumsalz sich auch für die überchlorsauren Salze sehr gut eignet.

I. *Ueberchlorsaures Ammonium* $NH_4ClΘ_4$. — Dieses Salz ist wasserfrei und, wie Mitscherlich gezeigt hat, isomorph mit dem Kaliumsalz. Es ist nicht zerfliefslich und leicht in grofsen Krystallen zu erhalten. Das Ammonium wurde als

---

*) Diese Annalen CXVI, 203.

Platindoppelsalz und die Ueberchlorsäure als Kaliumsalz bestimmt :

	Berechnet		Gefunden
NH_4	18	15,32	15,43
$ClΘ_4$	99,5	84,68	84,63
	117,5	100,00	100,00.

II. *Ueberchlorsaures Kupferammonium* $2\,NH_4ΘCuClΘ_4$ $= \left.\begin{matrix}ClΘ_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}NH_3Cu\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kupfer in Ueberchlorsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Uebergiefsen dieser Lösung mit einer Schichte Alkohol in kleinen dunkelblauen Krystallen erhalten. Nicht zerfliefslich, zerfällt an der Luft zu einem grünen Pulver.

Die concentrirte wässerige Lösung wird durch Kochen vollständig zersetzt in freies Ammoniak, überchlorsaures Ammonium und schwarzes Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Cu	31,7	17,30	17,00	—	17,17
$2\,NH_4Θ$	52,0	28,38	27,98	28,30	—
$ClΘ_4$	99,5	54,32	54,73	—	54,21
	183,2	100,00	99,71.		

In Analyse I. wurde das Kupfer durch Fällen mit Kali, in III. durch Kochen der concentrirten Lösung bestimmt; Ammoniak und Ueberchlorsäure wurden wie oben bestimmt.

III. *Ueberchlorsaures Eisen(-oxydul)* $FeClΘ_4 + 3\,H_2Θ$. — Durch Auflösen von Eisen in verdünnter Ueberchlorsäure erhalten. Sehr zerfliefslich; verliert kein Wasser über Schwefelsäure im luftleeren Raume, noch bei 100°; stärker erhitzt tritt Zersetzung ein. Das Salz bildet kleine grünlichweifse Krystalle.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Fe	28,0	15,44	15,41	15,75	15,53
ClO_4	99,5	54,80	54,55	55,47	54,56
$3\,H_2O$	54,0	29,76	—	—	—
	181,5	100,00.			

IV. *Ueberchlorsaures Quecksilber(-oxydul)* $Hg_2ClO_4 + 3\,H_2O$. — Sehr zerfliefslich. Dargestellt durch Auflösen von Quecksilberoxydul in Ueberchlorsäure. Verliert weder Wasser im luftleeren Raume, noch bei 100°.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
Hg_2	200	56,58	56,57	56,63
ClO_4	99,5	28,25	—	—
$3\,H_2O$	54,0	15,27	—	—
	353,5	100,00.		

V. *Ueberchlorsaures Blei* $2(PbClO_4) + 3\,H_2O$. — Sehr zerfliefslich. Dargestellt durch Auflösen von kohlensaurem Blei in Ueberchlorsäure. Verliert weder Wasser im luftleeren Raume, noch bei 100° C.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
2 Pb	207,0	45,00	44,82	44,74
$2\,ClO_4$	199,0	43,26	42,22	—
$3\,H_2O$	54,0	11,74	—	—
	460,0	100,00.		

Schliefslich mufs ich meinen Dank dem Herrn C. Schorlemmer, der mir bei dieser Untersuchung behülflich war, hier aussprechen.

Manchester, im December 1861.

Beiträge zur Kenntnifs des Phenols und des Benzols;

von *A. Riche* *).

I. Allen Chemikern ist die schöne Entdeckung Cannizzaro's bekannt, dafs sich aus einfach-gechlortem Toluol, $C_{14}H_7Cl$, Benzylalkohol erhalten läfst. Es war natürlich, zu vermuthen, dafs das Benzol und die homologen Kohlenwasserstoffe sich ähnlich wie das Toluol verhalten. Diese Vermuthung hat sich hinsichtlich des Benzols nicht bestätigt; aber indem ich sie prüfte, habe ich eine gewisse Zahl von Thatsachen beobachtet, welche darthun, dafs man mit äufserster Leichtigkeit von den Derivaten des Phenols zu dem Benzol und den Derivaten desselben übergehen kann, und beide Körper somit derselben organischen Reihe angehören.

Ich habe nach einander drei Methoden angewendet, um die dem Benzol $C_{12}H_6$ entsprechende Verbindung $C_{12}H_5Cl$ zu erhalten.

Das erste Verfahren war, Benzol mit Chlor zu behandeln. Chlor wirkt in der Kälte wie in der Wärme auf Benzol ein, unter Bildung einer grofsen Zahl von Producten, aus welchen ich die Verbindung $C_{12}H_5Cl$ nicht isoliren konnte.

Das zweite Verfahren bestand in der Zersetzung der Chlorbenzoësäure mittelst Kalk. Da nämlich die Benzoësäure unter diesen Umständen Benzol giebt, könnte die einfach-gechlorte Benzoësäure einfach-gechlortes Benzol geben. Es geht indessen hier tiefer greifende Einwirkung vor sich, und man erhält reines Benzol.

Das dritte Verfahren bestand darin, Phosphorsuperchlorid auf Phenol einwirken zu lassen, um den bisher nur wenig

*) Compt. rend. LIII, 586.

untersuchten, als Phenylchlorür bezeichneten Körper darzustellen. Die Einwirkung geht regelmäfsig vor sich, wenn man 60 Grm. Phosphorsuperchlorid und 120 Grm. Phenol anwendet; es destillirt bei 137° siedendes Phenylchlorür über, und in der Retorte bleibt eine grofse Menge phosphorsaures Phenyl, wie aus Scrugham's Versuchen bekannt ist.

Die Benennung *Phenylchlorür*, welche man dieser Substanz beigelegt hat, ist eine wenig passende; besser würde man diese Substanz als *einfach-gechlortes Benzol* bezeichnen. In der That wird dieselbe nicht durch essigsaures Silber oder durch essigsaures Kali in alkoholischer Lösung angegriffen; es läfst sich somit nicht aus ihr Phenol wieder darstellen. Jene Substanz wirkt auch nicht unter Bildung einer organischen Base auf Ammoniak ein. Erhitzt man sie mit Natrium, so bildet sie eine leichtbewegliche, angenehm riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Benzols zeigt; es bildet sich zu gleicher Zeit ein harzartiger Körper, welcher mit dem Natrium vereinigt bleibt und aus dieser Verbindung durch Säuren gefällt wird.

Der Uebergang vom Phenol zum Benzol läfst sich in noch regelmäfsigerer Weise unter den folgenden Umständen bewerkstelligen.

Das einfach-geehlorte Benzol wird durch concentrirte Salpetersäure leicht angegriffen. Nach kurzem Kochen bildet sich ein nitrirtes Oel, das bei dem Erkalten zu langen Nadeln erstarrt. Diese Krystalle sind eine neue Substanz : Benzol, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor und durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind. Die Formel dieser Substanz ist $C_{12}H_4Cl(NO_4)$, und ihre Eigenschaften zeigen, dafs sie wirklich *Chloronitrobenzol* ist. Sie krystallisirt mit bemerkenswerther Leichtigkeit, und ihre Nadeln haben oft mehrere Centimeter Länge. Sie schmilzt bei 78° und erstarrt

bei 74°. In Wasser löst sie sich, selbst beim Sieden desselben, nur in geringer Menge auf, aber sie ist in beträchtlicher Menge in siedendem Alkohol und in Aether löslich. Sie wird durch Säuren nur wenig angegriffen; durch Salpetersäure wird sie gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung wieder ausgeschieden. Die Alkalien, Kali und Natron in wässeriger wie in alkoholischer Lösung, bräunen sich, wenn man diese Substanz darin gelöst hat, wie sie es mit Nitrobenzol thun würden. Was aber keinen Zweifel bezüglich der Constitution dieser Substanz läfst, das ist die Einwirkung, welche reducirende Agentien, Schwefelammonium z. B., auf sie ausüben; es bildet sich eine feste Base, die den Geruch des Anilins hat, und deren Schmelzpunkt und Reactionen mit Eisen- und Kupfersalzen zeigen, dafs sie Chloranilin ist; diese Base, die man bisher nur indirect von dem Indigo ausgehend erhalten hatte, kann somit in directerer Weise aus den Körpern dieser Reihe dargestellt werden.

II. Da die Bromverbindungen weniger beständig als die Chlorverbindungen sind, suchte ich für das Phenylchlorür die entsprechende Bromverbindung zu erhalten, die noch nicht dargestellt war.

Phosphorsuperbromid wirkt wie Phosphorsuperchlorid auf Phenol ein. Mischt man 90 Grm. Phosphorsuperbromid mit 120 Grm. Phenol und destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach mehrfachem Waschen mit Wasser und mit wässerigem Kali den angenehmen Geruch des einfach-gechlorten Benzols annimmt. Diese Flüssigkeit ist indessen nicht ganz reines einfach-gebromtes Benzol, denn ihr Siedepunkt steigt von 155 bis 166° ohne irgendwo stationär zu bleiben, und bei der Analyse gab sie immer 2 bis 3 pC. Kohlenstoff mehr, als sich nach der Formel berechnen. Diese Substanz verändert sich selbst bei achttägigem Kochen mit essigsaurem Silber oder alkoholischer Kalilösung nicht. Auch

Ammoniak wirkt bei 150° in einer zugeschmolzenen Röhre auf sie nicht ein. Die Einwirkung des Natriums ist dieselbe wie auf die Chlorverbindung; es bildet sich eine beträchtliche Menge Benzol. Dasselbe gilt für die Einwirkung der Salpetersäure.

Mit der Untersuchung dieser Derivate und der vom Phenol sich ableitenden Chlor-Substitutionsproducte bin ich zur Zeit beschäftigt.

Couper*) hat eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Benzol veröffentlicht. Er erhielt eine bei 150° siedende Flüssigkeit, welche vermuthlich mit der im Vorstehenden besprochenen identisch ist. Indessen ist diese Siedepunktsangabe wohl zu niedrig, wenn man sie mit dem von mir beobachteten Siedepunkt und dem (bei 137° liegenden) der Chlorverbindung vergleicht.

Ich habe auch gesucht, die Bromverbindung durch Einwirkung des Kalks auf Brombenzoësäure darzustellen; es bildet sich hierbei reines Benzol. Ersetzt man den Kalk durch Bimsstein, so destillirt die Brombenzoësäure unzersetzt über. Die zu den Versuchen verwendete Brombenzoësäure war nach Peligot's Verfahren dargestellt.

Es geht aus den hier mitgetheilten Thatsachen hervor, dafs aus dem Phenol sich Benzol, Chloronitrobenzol und Chloranilin darstellen lassen; dafs man also die gegen 180° siedenden Portionen des Steinkohlentheeröls theilweise zu Benzol umwandeln kann; aber die im Vorstehenden beschriebenen Verfahrungsweisen sind zu kostspielig, als dafs die Industrie zum Zweck der Darstellung von Farbstoffen sich ihrer bedienen könnte.

Es geht weiter hervor, dafs der als Phenol, Phenylalkohol oder Phenylsäure bezeichnete Körper unter den hier be-

---

*) Ann. chim. phys. [3] LII, 309 (diese Annalen CIV, 225).

schriebenen Umständen andere Substanzen liefert, als die gewöhnlichen Alkohole und Säuren liefern, was Berthelot's Ansichten zur Stütze dient, welcher den ersteren Körper als den Typus einer eigenen, noch wenig bekannten Klasse von Verbindungen, für welche er die Bezeichnung *Phenole* vorschlägt, betrachtet.

Ueber das Monobrombenzol;

von ***Rudolph Fittig.***

Es ist in neuerer Zeit mehrfach von verschiedenen Chemikern die Frage erörtert worden, ob die von Noad durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cymen dargestellte Toluylsäure, oder die von Cannizzaro aus Cyantoluenyl und von Strecker durch Zersetzung der Vulpinsäure erhaltene Alphatoluylsäure die der Benzoësäure homologe Säure sei. Offenbar konnte diese Frage am sichersten entschieden werden, wenn es gelang, die der Alphatoluylsäure gewifs homologe Säure auf dieselbe Weise aus Benzol zu erhalten, wie jene von Cannizzaro aus dem Toluol dargestellt war. Chlorgas scheint freilich in anderer Weise auf Benzol, als auf Toluol einzuwirken; wenigstens ist es bei mehrfach und von verschiedenen Chemikern wiederholten Versuchen nicht gelungen, unter den entstandenen Chlorverbindungen ein dem einfach-gechlorten Toluol entsprechendes Monochlorbenzol aufzufinden. Vor einigen Jahren zeigte Couper*) indefs, dafs ein einfach-gebromtes Benzol sich bilde, wenn Brom und Benzol in

*) Diese Annalen CIV, 225.

dampfförmigem Zustande zusammengebracht werden, und in der That ist es aufserordentlich leicht und bequem, diefs Product in beliebiger Quantität rein darzustellen.

Mischt man 1 Aequivalent Benzol *) mit 2 Aeq. Brom, so erhält man unter geringer Erwärmung eine braune Flüssigkeit, welche fortwährend Bromwasserstoff entwickelt und sich allmälig heller färbt. Zum vollständigen Verschwinden des freien Broms ist eine sehr lange Zeit erforderlich; aber wenn man nur etwa acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst und dann mit Wasser und Kalilauge wascht, so erhält man bei nachheriger Destillation neben unzersetztem Benzol und einer sehr geringen Quantität von krystallinischem Dibrombenzol ungefähr drei Viertel des angewandten Benzol's als reines, zwischen 152 und 154^0 constant siedendes Monobrombenzol. Durch Einschliefsen in Röhren und Erhitzen derselben im Wasserbade wird die Einwirkung des Broms etwas beschleunigt, aber es ist zum vollständigen Verschwinden der Farbe ebenfalls ein vieltägiges Erhitzen erforderlich, und diese Operation hat, abgesehen von dem Verluste der Bromwasserstoffsäure, den Nachtheil, dafs die Röhren unfehlbar explodiren, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit geöffnet und von Neuem zugeschmolzen werden.

Das Monobrombenzol ist ein aufserordentlich indifferenter Körper, der sich selbst mit concentrirter Kalilauge tagelang kochen läfst, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden.

Es gelang mir nicht, daraus die dem Cyantoluenyl entsprechende Cyanverbindung darzustellen. Nach wochenlangem Erhitzen der weingeistigen Lösung mit überschüssigem Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren bei 100^0 hatte sich

*) Das Benzol zu diesen Versuchen war durch Destillation von Benzoësäure mit überschüssigem Kalk dargestellt.

keine Spur Bromkalium gebildet, und auf Zusatz von Wasser schied sich alles Monobrombenzol unverändert wieder ab.

Dafs essigsaures Silber selbst bei einer Temperatur von 200° nicht auf Monobrombenzol einwirke, hatte Couper bereits gefunden. Zu demselben negativen Resultat gelangte ich, als ich dasselbe mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Nach wochenlangem Erhitzen war auch hierdurch keine nachweisbare Spur von Bromkalium gebildet worden.

Es gelingt also auf diese Weise weder, die der Alphatoluylsäure homologe Säure, noch den dem Benzalkohol homologen Alkohol zu erhalten. Aber eine von dem letzteren sich ableitende Verbindung, das sogenannte Radical dieses Alkohols, läfst sich leicht darstellen. Natrium wirkt nämlich ziemlich energisch auf das Monobrombenzol ein. Mäfsigt man die Reaction dadurch, dafs man das Monobrombenzol mit einem gleichen Volumen völlig wasserfreien Aethers mischt und in dieses Gemisch überschüssiges Natrium in sehr kleinen Stücken einträgt, so belegen sich diese rasch mit einer blauschwarzen Schicht, werden schwer und sinken zu Boden, während die Flüssigkeit sich so erwärmt, dafs der Aether zu sieden beginnt. Nach kurzer Zeit war die Zersetzung vollendet. Es wurde nun mit Aether so lange ausgezogen, als dieser noch gelb gefärbt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterliefsen die vorher filtrirten Auszüge ein gelb gefärbtes Oel, welches bei erhöhter Temperatur fast farblos überging und in der Vorlage rasch erstarrte. Die krystallinische Masse wurde zwischen Papier stark abgeprefst, darauf aus Weingeist umkrystallisirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt. Die gefundenen Zahlen passen für die Formel $Ɵ_{12}H_{10}$.

0,2758 Grm. gaben 0,9429 Grm. Kohlensäure = 0,25716 Ɵ und 0,1626 Grm. Wasser = 0,018067 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	93,51	93,24
H_{10}	10	6,49	6,55
	154	100,00	99,79.

Das Monobrombenzol hat sich demnach, wie zu erwarten stand, nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na = C_{12}H_{10} + 2\,NaBr$$

zersetzt und der erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$ steht offenbar zu dem dem Benzalkohol homologen Alkohol C_6H_6O in demselben Verhältnifs, wie das Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ zu dem Aethylalkohol. Es schliefst sich dieser Körper an die Verbindungen an, welche Cannizzaro ganz vor Kurzem *) aus den chlorwasserstoffsauren Aethern des Benzalkohols, des Cuminalkohols und des Anisalkohols durch Natrium erhielt.

Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff Phenyl.

Das Phenyl krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in grofsen, vollständig farblosen und durchsichtigen, spröden Blättern, die mit einem prachtvollen Glanze begabt sind. In Wasser, selbst in siedendem, löst es sich nicht; in heifsem Weingeist und Aether ist es leicht löslich, weniger in kaltem. Es schmilzt bei 70°,5 und siedet bei ungefähr 245°.

Als diese Versuche bereits nahezu vollendet waren, kam mir eine Arbeit von Riche **) zu Gesicht, der dieselben Versuche mit dem Producte anstellte, welches bei der Destillation von Carbolsäure mit Bromphosphor entsteht und welches er für identisch mit dem Monobrombenzol hielt, wenngleich es nicht denselben constanten Siedepunkt zeigte. Riche gelangte in Bezug auf die Einwirkung essigsaurer Salze zu

*) Compt. rend. LIII, 541 vom 23. September 1861 (S. 250 dieses Bandes der Annalen).

**) Compt. rend. LIII, 586 (S. 357 dieses Hefts der Annalen).

demselben negativen Resultate, wie ich, und das deutet freilich darauf hin, dafs seine Verbindung nicht der bromwasserstoffsaure Aether der Carbolsäure, sondern Monobrombenzol gewesen sei, aber bei der Einwirkung des Natriums erhielt er kein Phenyl, sondern nur grofse Mengen freien Benzols neben einer harzigen Substanz, während bei meinen Versuchen die Reaction ganz glatt, fast ohne das Auftreten von Nebenproducten vor sich ging und eine Bildung von Benzol nicht beobachtet werden konnte. Wenn Riche mit einem reinen Körper arbeitete, — wogegen freilich der Umstand zu sprechen scheint, dafs sein Product nicht constant siedete und bei der Analyse der Kohlenstoffgehalt um mehrere Procente zu hoch gefunden wurde — so läge in dieser abweichenden Zersetzung der Beweis, dafs das Product, welches bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Carbolsäure erhalten wird, dem Monobrombenzol nur isomer aber nicht, wie Riche meint, identisch damit ist.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Phenyls werde ich später Mittheilungen machen.

Laboratorium in Göttingen, den 10. December 1861.

Ueber das Beharren des Flüssigkeitszustandes unterhalb des Schmelzpunktes und oberhalb des Siedepunktes einer Substanz;

nach *L. Dufour.*

Wird Wasser aufser Berührung mit einem festen Körper, in einer sich nicht damit mischenden Flüssigkeit von gleichem

spec. Gewicht schwebend, erkaltet, so bleibt es nach Dufour*) noch weit unter 0° flüssig. In einem Gemische von Mandelöl und Chloroform (oder von gleichen Theilen Mandelöl und Steinöl wozu man noch die nöthige Menge Chloroform mischt) von gleichem spec. Gewicht mit Wasser bildet dieses schwebende Kugeln, welche bei nun (in einer Kältemischung) eingeleiteter Erkaltung meistens bei — 8 bis — 10°, einige (die kleineren) selbst bei — 20° flüssig bleiben. Das Erstarren des unter 0° erkalteten Wassers erfolgt nicht bei dem Schütteln, manchmal bei dem Berühren oder Umrühren mit einer Glas- oder Metallstange, sofort aber stets bei Berührung mit einem Stück Eis.

Wie Dufour weiter mittheilt**), können auch andere Substanzen aufser Berührung mit festen Körpern weit unter ihrem Schmelzpunkt flüssig bleiben. So z. B. geschmolzener Schwefel in Chlorzinklösung von gleichem oder etwas gröfserem spec. Gewicht (im letzteren Fall kann man eine Oelschichte über der Chlorzinklösung die Kugeln von geschmolzenem Schwefel überdecken lassen) frei schwebend in Kugeln von 6 Millimeter Durchmesser noch bei 50°, in kleineren Kugeln selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und oft bewirkt bei 70 bis 80° selbst die Berührung des Schwefeltropfens mit Glas oder Metall nicht die Erstarrung. Unter denselben Umständen blieben gröfsere Kugeln aus geschmolzenem Phosphor bei 20°, kleinere Tropfen von 0,5 bis 2 Millimeter Durchmesser selbst bei 0° flüssig, und in solchen Phosphorkugeln war bei 25° oft selbst durch Schütteln oder Berühren mit Glas oder Metall oder Schwefel nicht das Erstarren zu bewirken, wohl aber immer sofort durch Berührung mit einem

---

*) Compt. rend. LII, 750; ausführlich Archives des sc. phys. et nat. X, 346.

**) Compt. rend. LII, 878; ausführl. Arch. des sc. phys. et nat. XI, 22.

Stückchen festen Phosphors. Naphtalin ist bei seinem Schmelzpunkt (79°) nur sehr wenig spec. leichter als Wasser, und wenn es in einem mit heifsem Wasser gefüllten Kolben geschmolzen und der Kolben dann so geneigt wird, dafs das Naphtalin sich im Bauche des Kolbens befindet, so adhärirt das Naphtalin nicht an die Glaswandung, sondern bildet eine Kugel, die bei nachherigem Erkalten bei einem Durchmesser von 8 Millimeter noch bei 55°, bei einem Durchmesser von 1 bis 1,5 Millimeter noch bei 40° flüssig sein kann, bei Berührung mit einem festen Körper aber augenblicklich erstarrt. — Natrium in flüssigem Naphtalin und Kalium in einer Auflösung von Naphtalin in Steinöl von gleichem spec. Gewicht geschmolzen und schwebend blieben bei nachherigem Erkalten nicht unterhalb ihres Schmelzpunktes flüssig, vielleicht defshalb, weil sie sich in den angewendeten Flüssigkeiten mit einer dünnen Oxydationskruste bekleideten.

Dafs Flüssigkeiten bis über die Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfs dem auf sie wirkenden Luftdruck das Gleichgewicht hält, erhitzt werden können, wurde gewöhnlich der Adhäsion der Flüssigkeit zu den Gefäfswandungen und der Abwesenheit absorbirter Luft zugeschrieben. Nach Dufour *) kann eine Flüssigkeit auch weit über jene Temperatur erhitzt werden, wenn sie von einer anderen Flüssigkeit rings umgeben ist. Wird Wasser tropfenweise zu 105 bis 110° heifsem Leinöl gesetzt, so fallen die Wassertropfen langsam durch das Oel, ohne hier Dampfbildung zu zeigen, welche erst und zwar sehr lebhaft und unter Zurückstofsen des Wassertropfens eintritt, wenn dieser mit dem Boden des Gefäfses in Berührung ist. Durch Zusatz von etwas fettem Oel zu Nelkenöl läfst sich eine Flüssigkeit er-

*) Compt. rend. LII, 986.

halten, in welcher Wasser, in Kugeln von 1 bis 10 und mehr Millimeter Durchmesser, frei schwebt; bei vorsichtigem Erwärmen kann die Temperatur auf 120 bis 170 und selbst 175° steigen, ohne dafs das in dem Oel schwebende Wasser (dieses war gewöhnliches, weder destillirt noch ausgekocht) in's Kochen kommt oder überhaupt Dampfbildung zeigt; letztere tritt aber mit Heftigkeit ein, sobald ein solcher überhitzter Wassertropfen mit einem festen Körper, der Gefäfswandung oder einem Glas- oder Metallstab, oder namentlich einer Holz- oder Kohlenspitze oder einem Salzkrystall in Berührung kommt. In ähnlicher Weise läfst sich Chloroform (für sich bei 61° siedend) in passend concentrirter Chlorzinklösung auf 90 bis 100° erhitzen; auch hier tritt oberhalb 70° bei Berührung des Chloroforms mit einem festen Körper heftige Dampfbildung ein.

In einer späteren Mittheilung *) beschreibt Dufour noch folgende Versuche. Wenn man Schwefel in Oel oder besser noch in Stearinsäure schmilzt, so erhält man zwei deutlich geschiedene Schichten von verschiedenem spec. Gewicht; bringt man etwas von einer Salzlösung in das Oel, so schwimmt dieselbe in Form eines abgeplatteten Tropfens auf dem flüssigen Schwefel. Unter diesen Umständen können Tropfen (und zwar von 6 bis 8 Millimeter Durchmesser) von 15 procentiger Chlornatriumlösung, 10 procentiger Kupfervitriollösung, 10-procentiger Salpeterlösung oder 10 procentiger Chlorkaliumlösung auf 125 bis 130° erhitzt werden, ohne in's Sieden zu kommen; dieses tritt aber wiederum bei Berührung mit einem festen Körper mit Heftigkeit ein. Wird condensirte schweflige Säure (Siedepunkt — 10°; spec. Gew. 1,49 bei — 20°) in

*) Compt. rend. LIII, 846. Ausführlich finden sich Dufour's Untersuchungen über die Verzögerung des Siedens von Flüssigkeiten in Arch. des sc. phys. et nat. XII, 210.

eine auf etwa — 15⁰ erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Wasser von demselben spec. Gewicht gebracht, so dafs sie darin schwebende Kugeln bildet, und das Ganze nun sich erwärmen gelassen, so bleibt die schweflige Säure auch noch oberhalb — 10⁰ flüssig, bis zu 0⁰ und manchmal selbst bis zu + 8⁰; das Sieden der überhitzten flüssigen schwefligen Säure tritt manchmal von selbst ein, immer aber mit grofser Heftigkeit, sobald eine solche Kugel mit einem festen Körper in Berührung kommt.

Dufour hebt hervor, dafs das Sieden somit keineswegs immer eintritt, sobald die Temperatur erreicht ist, bei welcher die Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit dem äufseren Drucke gleich ist, sondern dafs aufser dem Ueberwinden des äufseren Druckes durch Dampfbildung in der ganzen Masse der Flüssigkeit für die Aenderung des Aggregatzustandes auch die Molecularanziehungen im Innern der Flüssigkeit und zwischen der Flüssigkeit und den mit ihr in Berührung stehenden Körpern in Betracht kommen. Die Betrachtung des Siedepunkts einer Flüssigkeit als der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Dampfs den äufseren Druck eben überwindet, ist nach ihm unzureichend; richtiger sage man, dafs eine Flüssigkeit unter demselben Druck bei verschiedenen Temperaturen in's Sieden kommen könne, je nach den physikalischen Umständen unter welchen sie sich befinde, und dafs diese Temperaturen diejenige, bei welcher Gleichheit der Spannkraft des Dampfes und des äufseren Drucks da ist, oder aber auch höhere seien.

Ueber die Gegenwart der Citronensäure in den Runkelrüben;

von Dr. *C. Schrader.*

Bei der Zuckergewinnung aus unreifen Rüben zeigte sich die Erscheinung, dafs sich während der Concentration des Saftes in den Abdampfungsapparaten grofse Mengen eines leichten Kalkniederschlags abschieden. Derselbe Niederschlag zeigte sich auch auf den Dicksaftfiltern in zolldicken Lagen und hinderte sowohl die Filtration als auch die rasche Abdampfung des Saftes. Letzterer war dabei tief braun gefärbt und von eigenthümlichem brenzlichem Geruch. Diese Rüben enthielten nie über 9 pC. Zucker. Zur Ausmittelung dieser störenden Erscheinung nahm ich eine Untersuchung dieses Kalkniederschlags vor.

Da es sich zeigte, dafs er in siedendem Wasser weniger löslich war, als in kaltem, so liefs er sich durch Behandlung mit ersterem von dem anhängenden Zucker befreien. So gereinigt enthielt er weder Zucker noch Zucker-Kalk. Seine Lösung in vielem kaltem Wasser war schwach gelb und wirkte, nach dem Kochen mit Säuren, reducirend auf die Fehling'sche Lösung. Mit essigsaurem Bleioxyd gab sie einen in Ammoniak theilweise löslichen Niederschlag, der, mit Kalihydrat geschmolzen, Ammoniak entwickelte. Beim Eindampfen schied sich daraus ein farbloses krystallinisches Kalksalz ab, welches diese beiden Reactionen nur noch schwach zeigte. Dasselbe war in einer gröfseren Menge kalten Wassers löslich, welche Lösung erst beim Sieden durch Ammoniak gefällt wurde.

Es wurde nun die Lösung des vom Zucker befreiten ursprünglichen Kalkniederschlags mit essigsaurem Blei gefällt und der gewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, die stark sauer

reagirte, färbte sich beim Abdampfen im Wasserbade braun und entwickelte den schon bemerkten brenzlichen Geruch. Bis zur Trockne verdunstet hinterliefs sie eine amorphe, braune, zähe Masse. Aus ihrer concentrirten Lösung in Wasser fällte Alkohol eine nicht saure, in Wasser wieder lösliche Substanz, die nach dem Kochen mit Säuren Kupferoxyd reducirte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte nach dem Concentriren Krystalle von einer organischen Säure. Die Mutterlauge davon enthielt, aufser noch etwas Säure, eine stickstoffhaltige Substanz.

Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie zeigten alle Reactionen der Citronensäure *). Es wurde damit das Bleisalz dargestellt, bei 130° getrocknet und damit zwei Bleibestimmungen und zwei Verbrennungsanalysen gemacht.

Das Mittel aus den beiden Bleibestimmungen war 67,5 pC. Bleioxyd. Die theoretische Menge im citronensauren Bleioxyd ist 66,96.

Das Mittel aus dem gefundenen Kohlenstoff war 13,87, das aus dem Wasserstoff 1,02. Die theoretischen Zahlen sind C 14,41 und H 1,00.

Das oben erwähnte krystallinische Kalksalz bei 120° getrocknet gab 35,07 pC. Kalk und 27,5 Kohlenstoff, statt der theoretischen Mengen 33,7 CaO und 28,9 C; aber die Reactionen damit zeigten, dafs es noch von der durch Alkohol fällbaren Substanz enthielt, die, wie schon aus dem oben Angeführten hervorgeht, gleich der stickstoffhaltigen mit in alle Niederschläge übergeht, die in der Lösung des ursprünglichen rohen Kalksalzes gebildet werden. Was diese Substanzen eigentlich sind, hoffe ich noch näher auszumitteln.

---

*) Dafs in den Runkelrüben Citronensäure enthalten, war schon früher von Michaëlis angegeben worden; vgl. Journ. f. pract. Chem. LIV, 184; LXXVI, 467. *D. R.*

Fortsetzung der Untersuchungen über die Coca und das Cocaïn*).

Die weiteren Untersuchungen über die Coca und das Cocaïn, die durch den Tod des Dr. Niemann unterbrochen wurden, habe ich dem Hrn. W. Lossen übertragen, den ich dazu mit den ansehnlichen Mengen von Coca versehen habe, die ich von Neuem der Güte des Hrn. Dr. C. von Scherzer verdanke. Ohne Dessen lebhaftes Interesse für diesen Gegenstand und ohne seine freigebige Unterstützung durch reichliches Material würde ein näheres Studium des Cocaïns für jetzt nicht möglich gewesen sein, da es nur in sehr kleiner Menge in den Cocablättern enthalten ist und seine darum sehr mühsam werdende Darstellung grofse Mengen von Blättern erfordert. Es dürfte daher auch an eine medicinische Anwendung des isolirten Cocaïns vorläufig nicht zu denken sein, vorausgesetzt, dafs es wirklich der wirksame Bestandtheil der Coca sei, worüber man noch nichts weifs.

Bei den neueren Untersuchungen über das Cocaïn hat es sich gezeigt, dafs es beim Erhitzen mit Salzsäure eine sehr merkwürdige und einfache Metamorphose erleidet, dafs es nämlich dadurch in *Benzoësäure* und eine neue organische Base zerfällt, für die ich den Namen *Ecgonin* vorschlage (von *ἔκγονος*, Spröfsling). Es steht diefs im Zusammenhang mit der schon früher gemachten Beobachtung, dafs das Cocaïn-Goldchlorid beim Erhitzen eine Menge Benzoësäure liefert. Nach einer vorläufigen Analyse, die Hr. Lossen von dem krystallisirten Platindoppelsalz der neuen Base machte, ist dieselbe nach der Formel $C^{18}H^{16}NO^{6}$ zusammengesetzt. Hiernach würde also das Cocaïn, $= C^{32}H^{20}NO^{8}$, durch die Einwirkung

*) A. d. Nachrichten v. d. K. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen.

der Säure und unter Aufnahme der Elemente von 2 Atomen Wasser, gerade auf in Benzoësäure, $C^{14}H^{6}O^{4}$, und in Ecgonin, $C^{18}H^{16}NO^{6}$, zerfallen. Dieses Verhalten wurde dadurch aufgefunden, dafs eine Auflösung von Cocaïn in überschüssiger mäfsig starker Salzsäure nach dem Concentriren durch Abdampfen Krystalle ausschied, die nicht wie salzsaures Cocaïn aussahen, sondern sich bei näherer Untersuchung als Benzoësäure erwiesen, und dafs aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Natron kein Cocaïn gefällt wurde. Am zweckmäfsigsten bewirkt man die Verwandlung auf die Weise, dafs man die Lösung des Cocaïns in starker Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang einer Temperatur von 100° aussetzt. Der gröfste Theil der Benzoësäure scheidet sich dabei als ölförmige Schicht ab, die beim Erkalten erstarrt und abgenommen werden kann. Aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten noch etwas Benzoësäure und zuletzt das salzsaure Ecgonin.

Mit der näheren Untersuchung dieser Base ist Hr. Lossen gegenwärtig beschäftigt. Sie ist in Wasser löslich und wird daher aus ihren Salzen nicht durch kohlensaures Natron gefällt. Eben so wenig wird sie durch Platinchlorid gefällt; vermischt man aber die mit dem Platinsalz versetzte Lösung des salzsauren Salzes mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so krystallisirt das Doppelsalz in langen orangegelben Prismen heraus.

Diese Zersetzungsweise des Cocaïns erklärt wahrscheinlich auch den Umstand, warum früher bei der Darstellung durch Ausziehung mit verdünnter Säure bisweilen keine Spur davon erhalten wurde. Vielleicht hat auch diese Zersetzung in alten, der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt gewesenen Blättern, aus denen kein Cocaïn erhalten werden konnte, schon von selbst stattgefunden. Jedenfalls geht daraus hervor, dafs es am sichersten ist, bei der Ausziehung des Cocaïns aus den Blättern die Anwendung von Säuren zu vermeiden. Nach den Versuchen

von Hrn. Lossen ist die folgende die zweckmäfsigste und ergiebigste Darstellungsweise des Cocaïns : Man digerirt die Blätter mit Regenwasser mehrere Stunden lang zwischen 60 und 80°, giefst den Auszug ab und behandelt die Masse nochmals auf dieselbe Weise. Die vereinigten Auszüge werden mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltrirt, das überschüssige Blei durch eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron gefällt und das schwefelsaure Blei, nachdem es sich abgesetzt hat, abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird dann im Wasserbade concentrirt, hierauf mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und in einem verschliefsbaren Cylinder mit Aether geschüttelt. Diese Behandlung wird 4- bis 6 mal mit frischem Aether wiederholt. Von den vereinigten Aetherlösungen wird der gröfste Theil des Aethers abdestillirt. Der Rückstand hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten das Cocaïn, jedoch noch unrein. Zur Reinigung wird es zuerst mit kaltem Wasser zerrieben, um färbende Materien zu entfernen, und dann nach dem Verfahren von Niemann weiter behandelt. Je reiner das Cocaïn ist, um so leichter und regelmäfsiger krystallisirt es aus Aether. Die Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören.

Weniger vortheilhaft zeigte sich die von Hrn. Lossen versuchte Ausziehung mit Anwendung von Amylalkohol. Aber diese Versuche gaben Veranlassung zur Entdeckung einer zweiten organischen Base, die in der Coca, wie es scheint, präformirt enthalten ist und über deren Darstellungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung Hr. Lossen in seiner ausführlichen Arbeit näher berichten wird. Diese Base ist eine Flüssigkeit, für die ich daher den Namen *Hygrin* vorschlage, von ὑγρός, flüssig. Sie läfst sich mit Wasser überdestilliren, ihr Geruch erinnert an den des Trimethylamins, sie reagirt stark alkalisch, schmeckt aber nicht bitter, und bildet mit darüber gehaltenen flüchtigen Säuren weifse Nebel.

Ihr salzsaures Salz ist gut krystallisirbar, aber sehr zerfliefslich. Mit Platinchlorid giebt es einen flockigen, nicht krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit zersetzt. Mit Quecksilberchlorid bildet es eine milchige Trübung, die durch ölförmige Tröpfchen bewirkt wird. — Das Hygrin ist nicht giftig; einige Tropfen einem Kaninchen eingegeben waren ohne sichtbare Wirkung.

Als Cocablätter mit Kalkmilch oder mit Natronlauge destillirt wurden, ging eine alkalisch reagirende, nach Ammoniak und zugleich nach Trimethylamin riechende Flüssigkeit über. Nach der Sättigung mit Salzsäure und nach dem Abdampfen hinterliefs sie ein Salz, welches im Wesentlichen aus Salmiak bestand, welches aber deutlich noch Spuren von einer anderen Base enthielt, von der es ungewifs blieb, ob sie Hygrin war. *W.*

Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf Zimmtsäure;

von *Erlenmeyer* und *Alexejeff.*

(Briefliche Mittheilung von Dr. Erlenmeyer.)

Die sehr merkwürdige Art der künstlichen Zusammensetzung der Zimmtsäure aus Acetyl und Benzoyl, welche Bertagnini*) kennen gelehrt hat, liefs es als möglich erscheinen, dieselbe an ihrer Zusammenfügungsstelle auch wieder zu zerreifsen, wenn man den beiden Bruchstücken Gelegenheit böte, sich jederseits mit Wasserstoff zu verbinden. Ich stellte in der Absicht, aus der Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff Acetyl- und Benzoylaldehyd zu erzeugen, mit Herrn Alexejeff aus Petersburg einige Versuche an. Wir brachten mit einer Zimmtsäurelösung, die noch viel ungelöste Zimmt-

*) Diese Annalen C, 125.

säure enthielt, Natriumamalgam in grofsem Ueberschufs zusammen, da es ja immerhin denkbar war, dafs der Wasserstoff nicht spaltend, sondern sich verbindend eintrete. In letzterem Falle konnte eine so grofse Menge aufgenommen werden, dafs der Kohlenstoff vollständig gesättigt und die Zimmtsäure so in Pelargonsäure übergeführt wurde.

Während der Reaction war kein besonderer Geruch bemerkbar. Nach Beendigung derselben schied sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine Substanz in farblosen klaren Tropfen, die beim Schütteln erstarrten, am Boden des Gefäfses ab. Wir dachten, es sei das Homologe zu einer der Toluylsäuren. Mehrere übereinstimmende Elementaranalysen der gereinigten Substanz selbst, sowie des Silbersalzes und Bestimmungen des Silbers in letzterem führten zu der Annahme, dafs der erhaltenen Säure die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_2$ zukommt.

Aber trotzdem, dafs die Analysen sehr genau mit dieser Zusammensetzung stimmende Resultate gegeben haben, wage ich doch nicht, die obige Formel für den unumstöfslich richtigen Ausdruck derselben zu erklären, weil die Unterschiede in den Verhältnissen der Bestandtheile einer der Toluylsäure homologen und der unserer Formel entsprechenden Säure zu gering sind, um auf die blofse Analyse hin über die wahre Stellung unserer Substanz zu entscheiden.

Meines Wissens ist bis jetzt ein einziges Glied aus der Reihe, welcher die Säure $C_9H_{12}O_2$ angehören müfste, bekannt. Es ist die von Personne*) im Jahre 1856 aus dem Terpentinölhydrat dargestellte Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$, welche nur unvollkommen untersucht ist. Unsere Säure hat auch, wie Personne von der Terebentilsäure sagt, einen Bocksgeruch, aber ihr Schmelzpunkt liegt nach vorläufiger Bestimmung ungefähr bei 45°, während derjenige der Terebentilsäure von Personne bei 90° gefunden wurde. Diese Abweichung wäre der Annahme einer Homologie nicht geradezu widersprechend, aber ehe wir uns bestimmt dafür erklären, halten wir es für unumgänglich nöthig, die Terebentilsäure selbst genauer zu untersuchen und mit unserer Säure zu vergleichen.

*) Diese Annalen C, 253.

Ausgegeben den 6. März 1862.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

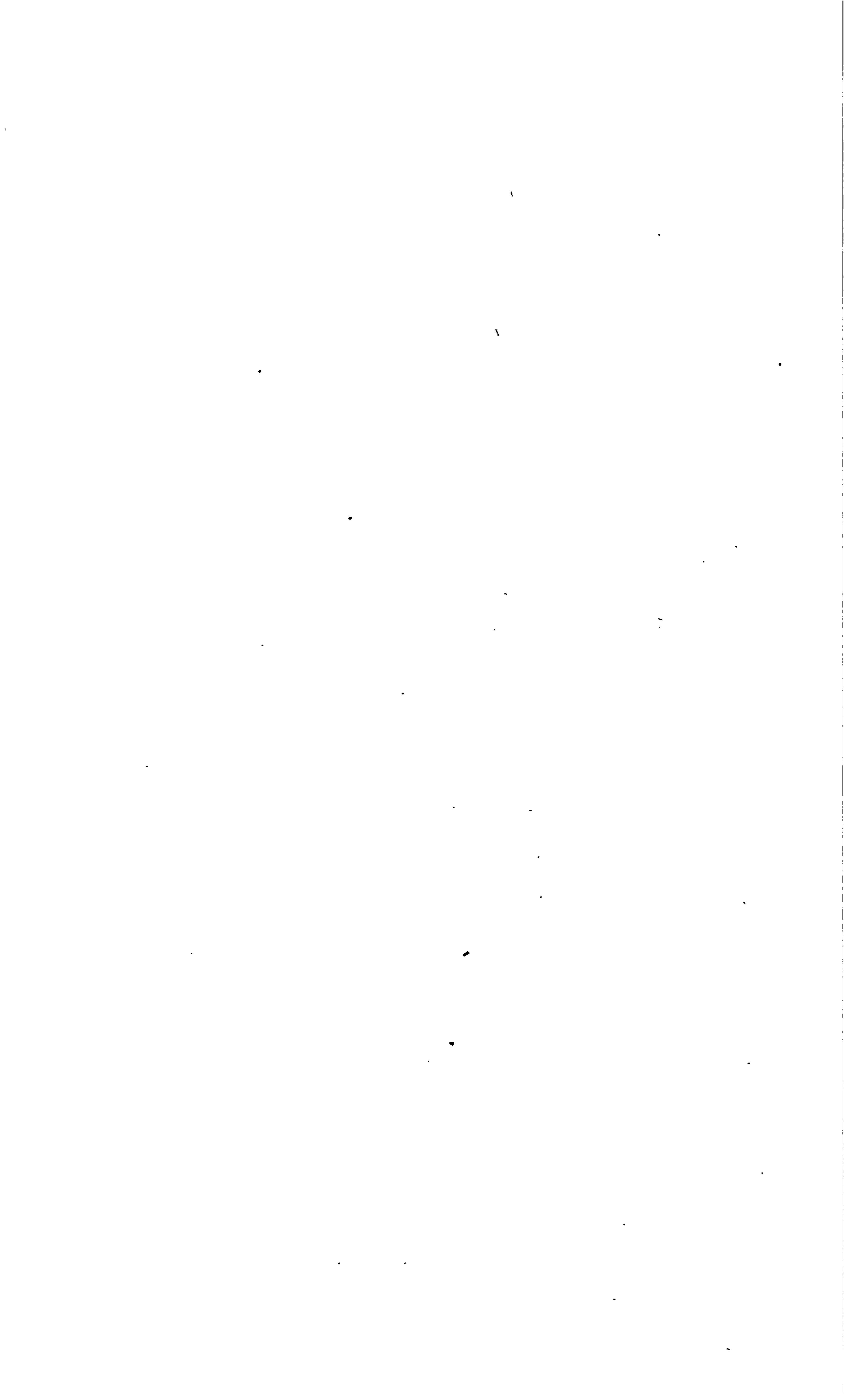
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1862.



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLVI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

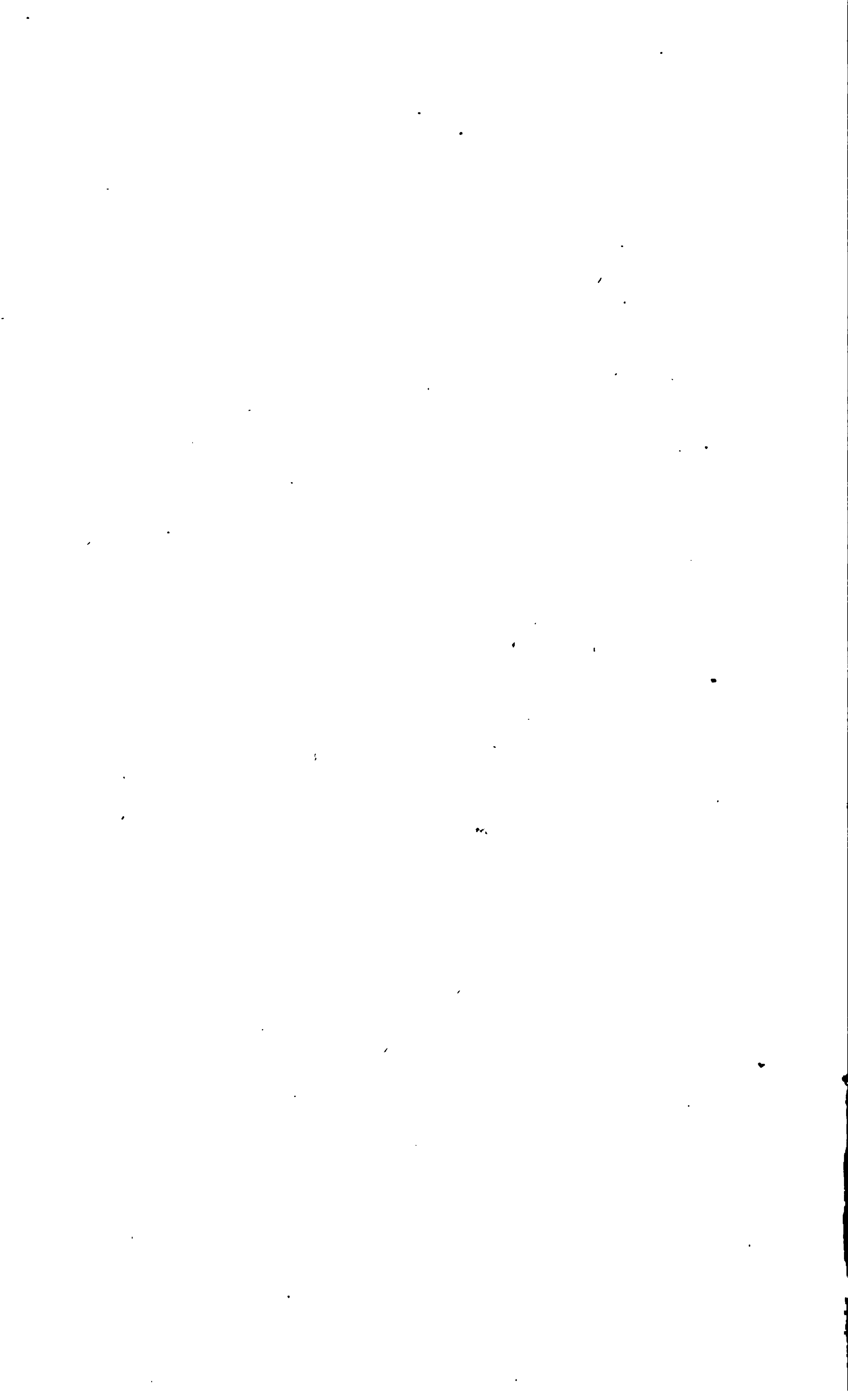
1862.

Inhaltsanzeige des CXXII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXII. Bandes erstes Heft.

Beitrag zur Kenntnifs der Untersalpetersäure;

von *Richard Müller.*

Herr Professor C. Weltzien hat in seiner Arbeit über die Oxydationsstufen des Stickstoffs (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 213), gestützt auf die Dampfdichten der Untersalpetersäure und des Stickoxydes, zur einfachen Erklärung der Einwirkung von Untersalpetersäure auf concentrirte Schwefelsäure, wobei keine Gasentwickelung bemerkbar ist, die Existenz eines zweiatomigen Stickoxydes für wahrscheinlich erklärt und mehrere Analysen von Verbindungen mitgetheilt, welche durch Einwirkung von Untersalpetersäure und salpetriger Säure auf concentrirte Schwefelsäure erhalten worden waren *). Die angeführten Analysen zeigten zwar keine vollständige Uebereinstimmung mit der theoretischen Annahme, jedoch auch keine ungewöhnliche Abweichung, so dafs die Annahme eines zweiatomigen NΘ allerdings die Vorgänge am einfachsten zu erklären schien.

---

*) Da es durchaus nothwendig geworden ist, die Radicale der salpetrigen und Salpetersäure zu benennen, so schlage ich für das der ersteren (NΘ) den Namen „Nitroxyl", für das der zweiten ($NΘ^2$) „Nitroxyd" vor. Demnach wäre die von Gay-Lussac dargestellte Verbindung NΘCl Nitroxylchlorür und die von R. Müller erhaltene Nitroxydchlorür. Weltzien.

Um jedoch weitere Belege für die Existenz eines zweiatomigen NΘ aufzufinden, war es von Interesse, dieses fragliche Molecul in andere Verbindungen einzuführen, und es schien zu diesem Zwecke eine Chlorverbindung desselben besonders geeignet zu sein. Den einfachsten Weg, eine solche Chlorverbindung darzustellen, schien die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure zu bieten, da das Resultat dieser Einwirkung möglicherweise $NΘCl^2$, die von Gay-Lussac zuerst beschriebene „acide hypochloronitrique" sein konnte :

$$NΘ^2 + 2HCl = NΘCl^2 + H^2Θ,$$

wobei die Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers aufser Acht gelassen ist. Es war defshalb zunächst die Aufgabe, zu untersuchen, ob durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure wirklich $NΘCl^2$ erhalten werden konnte, nachdem Prof. Weltzien bereits bei einem früheren Versuche sich überzeugt hatte, dafs wirklich beim Zusammentreffen oben genannter Körper eine Reaction stattfindet, deren Ergebnifs ein den Baudrimont'schen Verbindungen ähnliches Product ist.

Herr Professor Weltzien veranlafste mich defshalb, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen. Bei diesen Untersuchungen, welche sich etwas weiter ausdehnten, wurden mehrere allgemeine Reactionen der reinen Untersalpetersäure näher studirt, wovon die wichtigsten Resultate in Folgendem zusammengestellt sind.

I. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure.

Die zu sämmtlichen Versuchen verwendete Untersalpetersäure wurde aus sehr stark getrocknetem salpetersaurem Blei in etwas gröfserem Mafsstabe dargestellt, wobei mehrmals

sehr hübsche Krystallisationen der Untersalpetersäure erhalten wurden, die aber wegen ihrer Vergänglichkeit krystallographisch nicht näher untersucht und nur zur Controlirung des Schmelzpunktes der festen Untersalpetersäure benutzt werden konnten, welcher bei mehreren Versuchen als bei — $11^1/_2$ bis 12° C. liegend gefunden wurde.

Die so dargestellte Untersalpetersäure wurde als rein angesehen und direct zu den Versuchen verwendet. In die nur schwach röthlichgelb gefärbte Untersalpetersäure, welche in U förmigen Röhren mit Schenkeln von verschiedenem Durchmesser in einer Kältemischung (Chlorcalcium und Eis) von — 22° C. sich befand, wurde Chlorwasserstoffgas geleitet, welches durch vier Chlorcalciumröhren und concentrirte Schwefelsäure wohl getrocknet war. Die Gasblasen von HCl wurden vollständig von der Untersalpetersäure absorbirt, wobei sich letztere nach und nach feurig gelblichroth färbte. Mit dem Einleiten des HCl wurde aufgehört, als die Gasblasen unabsorbirt die Flüssigkeit passirten. Gegen Ende der Einwirkung trat etwas Chlor auf, welches an seiner bleichenden Eigenschaft erkannt wurde (die Baudrimont'schen Säuren bleichen bekanntlich nicht).

Beim Herausnehmen der rothgefärbten Flüssigkeit aus der Kältemischung gerieth dieselbe in lebhaftes Kochen, unter Verbreitung des bekannten Geruchs nach Königswasser.

Die so erhaltene Flüssigkeit konnte nur durch drei- bis viermalige vorsichtige fractionirende Destillation in drei deutlich verschiedene Verbindungen geschieden werden.

Das rohe Product der Einwirkung von HCl auf Untersalpetersäure fing schon bei — 10° C. zu sieden an; es entwich dabei neben zu einer gelblichrothen Flüssigkeit condensirbarem Dampf ein Gas, welches selbst durch eine Kältemischung von — 22° C. nicht condensirt werden konnte;

die grünlichgelbe Färbung, sein Geruch und seine bleichende Eigenschaft liefsen es als reines Chlorgas erkennen.

Die Menge des entweichenden Chlorgases schien jedoch sehr unbedeutend im Verhältnifs zu den anderen Producten der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure zu sein, denn schon nach kurzer Dauer der ersten Destillation hörte die Gasentwickelung an dem vorgelegten Indicator auf und die Condensation des nunmehr bei ungefähr — 5° C. übergehenden Destillates war eine so vollständige, dafs bei der Mündung der gut abgekühlten zweiten Vorlage kein Geruch nach Chlor oder einer Baudrimont'schen Verbindung bemerkbar war. Die Temperatur der Flüssigkeit in der Retorte stieg nun rasch bis + 5° C., ohne dafs die Flüssigkeit in's Sieden kam, während der Thermometer die zwischen — 4 und 5° C. liegenden Temperaturgrade zeigte. Die Vorlage wurde jetzt gewechselt und das nunmehr bei + 5° C. Uebergehende in einer neuen Vorlage aufgesammelt. Nach und nach stieg die Temperatur der immer noch lebhaft rothgefärbten Flüssigkeit bis + 10 und 12° C., wobei die Destillation abermals unterbrochen wurde. Nachdem die Temperatur + 12° C. überschritten war, stieg sie in raschen Sprüngen bis 60° C., ohne dafs etwas Nennenswerthes während dieser Zeit übergegangen wäre, aufser etwas Untersalpetersäure. Bei 60° wurde die Destillation zum dritten Male unterbrochen; die in der Retorte zurückgebliebene, nur schwach gelblichgefärbte Flüssigkeit erwies sich als reines Salpetersäurehydrat.

Die bei der erstmaligen Destillation zwischen den Temperaturgrenzen — 7° u. + 5° und + 5° u. 12° C. aufgefangenen, äufserlich nicht von einander verschiedenen Flüssigkeiten wurden einer Analyse unterworfen, und zwar wurde der Chlorgehalt, da er am leichtesten und sichersten zu ermitteln ist, als Anhaltspunkt benutzt. Die beiden Flüssig-

keiten setzen sich nämlich mit Wasser augenblicklich unter Bildung von Chlorwasserstoff um, eine Eigenschaft, welche bereits von Gay-Lussac für die Baudrimont'schen Verbindungen angegeben wird. Die zu analysirende Flüssigkeit würde in passende kleine abgewogene Glasgefäfse gebracht, die, nachdem das Gewicht des Inhalts bestimmt war, in einem gut verschliefsbaren Glasgefäfse unter Wasser durch Schütteln zertrümmert wurden.

a. Flüssigkeit zwischen — 10° u. + 5° C. übergegangen :

1) 0,5395 Grm. gaben 1,2545 Grm. AgCl = 0,3099 Cl = 57,42 pC. Cl.

2) 0,4705 Grm. gaben 1,1007 Grm. AgCl = 0,2721 Cl = 57,82 pC. Cl.

b. Flüssigkeit zwischen + 5° u. 12° C. übergegangen :

0,5212 Grm. gaben 1,0158 Grm. AgCl = 0,2512 Cl = 48,19 pC. Cl.

Weder die eine noch die andere Flüssigkeit zeigten also bei der Analyse einen Chlorgehalt, welcher auf eine bestimmte Verbindung zwischen $N\Theta^2$ oder $N\Theta$ und Cl pafst.

Die zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen aufgefangenen beiden Destillate wurden nun noch zweimal getrennt mit gröfster Vorsicht umdestillirt, ehe sie einer neuen Analyse unterworfen wurden. Bei der letzten Destillation zeigten die Flüssigkeiten einen ziemlich constanten Siedepunkt bei — 5° C. u. + 5° C., die Schwankungen hielten sich innerhalb zweier Grade, in der Retorte blieb Nichts zurück. Diese wiederholt getrennt rectificirten Flüssigkeiten wurden nun wiederum analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten :

a. Flüssigkeit bei — 5° C. übergegangen :

1) 0,3734 Grm. gaben 0,8393 Grm. AgCl = 0,2075 Grm. Cl = 55,58 pC. Cl.

2) 0,4207 Grm. gaben 0,9515 Grm. AgCl = 0,2353 Grm. Cl = 55,90 pC. Cl.

3) 0,2710 Grm. gaben 0,6103 Grm. AgCl = 0,1500 Grm. Cl = 55,68 pC. Cl

im Mittel 55,72 pC. Cl; dieser Chlorgehalt würde am nächsten dem Chlorgehalte in NΘCl kommen, welches 54,17 pC. Cl verlangt. Die Schwierigkeit, die letzten Spuren des bei der Darstellung in geringer Menge auftretenden Chlors trotz mehrmaliger Destillation zu entfernen, erklärt den etwas höheren Chlorgehalt.

b. Flüssigkeit bei + 5° C. übergegangen :

1) 0,3720 Grm. gaben 0,6687 Grm. AgCl = 0,1653 Grm. Cl = 44,44 pC. Cl.

2) 0,3708 Grm. gaben 0,6651 Grm. AgCl = 0,1644 Grm. Cl = 44,35 pC. Cl.

Dieser Chlorgehalt führt zur Verbindung $N\Theta^2Cl$, welche 43,55 pC. Cl verlangt.

Diese Resultate scheinen genügend darzuthun, dafs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure, abgesehen von dem Salpetersäurehydrat und der geringen Menge Chlorgas, zwei Verbindungen NΘCl und $N\Theta^2Cl$ gebildet werden, von welchen die letztere bis jetzt unbekannt gewesen wäre. Dieselbe würde nach älterer Betrachtungsweise als Anhydrid der Salpetersäure anzusehen sein, in welchem 1 Aeq. O durch Cl vertreten ist; zweckmäfsiger würde sie jedoch zu HCl zu stellen sein, in welchem H durch $N\Theta^2$ vertreten ist.

Obwohl ein constanter Siedepunkt und Uebereinstimmung der chemischen Zusammensetzung mit einfachen äquivalenten Verbindungsverhältnissen noch nicht als endgiltige Kriterien für die Selbstständigkeit eines chemischen Individuums anzusehen sind, wie die Versuche von Roscoe*) beweisen, so

*) Ann. Chem. Pharm. CXVI, 203.

dürften doch diese beiden Umstände in dem vorliegenden Falle genügen, die Selbstständigkeit einer Verbindung $N\Theta^2Cl$ anzuerkennen, da die Bildung eines solchen Körpers durch das übrige Verhalten der Untersalpetersäure, wie später unten gezeigt werden wird, eine gewisse innere Wahrscheinlichkeit zu gewinnen scheint.

Da die Verbindung $N\Theta Cl$ durch die Arbeiten von Gay-Lussac bereits näher untersucht worden ist, so wurde von derselben abgesehen und nur die zweite einer näheren Beachtung unterzogen.

Bestimmung des specifischen Gewichts und der Dampfdichte der Verbindung $N\Theta^2Cl$.

Beide Bestimmungen wurden mit einander vereinigt, indem anstatt eines Ballons sogleich die Röhre, in welcher sich die Flüssigkeit eingeschlossen befand, als Gefäfs für den Dampf benutzt wurde, in der Weise, wie es kürzlich von Jolly bei der Bestimmung des spec. Gewichts des flüssigen Ammoniaks geschah.

1. *Bestimmung des spec. Gewichts* : Der Stand der Flüssigkeit in der Röhre wurde bei + 14⁰ markirt.

Gefüllte Röhre	17,6838
Glasröhre + Dampf . . .	13,2619
Glasröhre + Luft	13,2440
Gewicht der Flüssigkeit . .	4,4398
Gewicht der Röhre, bei 14⁰ C. bis zur Marke mit Wasser gefüllt	16,6062
Gewicht des Wassers . . .	3,3622

$$\text{Spec. Gewicht} \ldots = \frac{4,4398}{3,3622} = 1,32 \text{ bei } 14^0 \text{ C.}$$

2. *Bestimmung der Dampfdichte der Verbindung* $N\Theta^2Cl$.

a) Glasröhre + Dampf 13,2619
Glasröhre + Luft 13,2440
Temperatur beim Zuschmelzen . . . . . . + 16° C.
Barometerstand . . . . 758,5 MM.
Glasröhre mit Wasser gefüllt bei 16° C. . . 22,8991
Gewicht des Wassers 9,6551
9,6551 Grm. $H^2\Theta$ bei 15° C. entsprechen . . 9,6618 CC.
Dampfdichte bei 0° und 760 MM. . . . . . = 2,52.

b) Dampfdichtebestimmung in einem Ballon :

Ballon + Luft 21,7688
Ballon + Wasser von 15° C. 264,8865
Capacität des Ballons an Wasser von 15° . 239,9209 CC.
h = BS während der Wägung . . . . 748 MM.
t' = Temperatur beim Zuschmelzen . . . 20° C.
h' = BS während des Zuschmelzens . . 746,0 MM.
Ballon + Dampf 22,2372
Capacität des Ballons . . . . 240,01 CC.
Gewicht der 240 CC. Luft bei 15° und 748,0 MM.

$$p = 0,2895$$
$$S = 2,6368.$$

Für NO^2Cl berechnete Dampfdichte = 2,8.

Aus diesen beiden Dampfdichten geht hervor, dafs die für die neue Verbindung angenommene Formel $N\Theta^2Cl$ die richtige ist.

Optisches Verhalten der Verbindung $N\Theta^2Cl$.

Da das äufsere Ansehen der beiden Flüssigkeiten $N\Theta Cl$ und $N\Theta^2Cl$ keine Unterscheidung zuliefs, so vermuthete ich, dafs vielleicht ihr optisches Verhalten Unterschiede aufweisen möge. Herr Dr. E. Voit, Assistent am hiesigen physikalischen Laboratorium, war so freundlich, dem Wunsche, das optische Verhalten der beiden Flüssigkeiten zu untersuchen, nachzukommen und folgende Mittheilung darüber zu machen :

Sendet man die von einem Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen auf eine cylindrische Röhre vom äufseren Durchmesser von 15 MM., welche mit der rothgefärbten Flüssigkeit angefüllt ist, und läfst man sodann die durchgelassenen Strahlen, nachdem sie einen engen Spalt passirt haben, ein astronomisches Fernrohr mit herausgenommenem Ocular durchlaufen, so werden die aus dem Objectiv parallel austretenden Strahlen, durch ein Prisma gebrochen, ein reines Spectrum geben. Mit einem Fernrohre betrachtet zeigt sich dieses Spectrum nur wenig ausgedehnt, indem es zwischen C und D beinahe scharf abbricht, so dafs eine ziemlich sichere Grenze angegeben werden kann, über welche hinaus in der Richtung nach E gar kein ⊖ Licht mehr auftritt. Um mit einiger Genauigkeit diese Grenze angeben zu können, wurde das Brechungsverhältnifs der äufsersten Farbe aus Luft in Flintglas bestimmt, wofür der Werth 1,633 erhalten wurde. Benutzt man zur Bestimmung der Wellenlänge dieser Farbe die Cauchy'sche Formel:

$$\frac{1}{n^2} = a + \frac{b}{R^2} + \frac{c}{R^4} \text{ u. s. w.,}$$

wo n das Brechungsverhältnifs, R die Wellenlänge und a, b, c Constante bedeuten, und bestimmt man die Constante für das benutzte Flintglasprisma von Fraunhofer, dessen Brechungswinkel = 45° und welches aus der von Fraunhofer mit Nr. 13 bezeichneten Glassorte gefertigt ist, aus den Messungen der Brechungsverhältnisse für drei Linien, so findet man aus obiger Formel für die Wellenlänge der Grenzfarbe 0,000617 MM. Die Fraunhofer'schen Linien A, B, C erscheinen nach dem Durchgange der Lichtstrahlen durch diese Flüssigkeit viel schärfer, was vielleicht daher kommen mag, dafs das intensiv gelbe Licht, welches das Auge blendet, vollkommen fehlt. Andere Linien, als die des Sonnenspectrums, konnten nicht wahrgenommen werden, indem

alle gemessenen feinen Linien, welche noch sichtbar waren, mit anderen in dem gewöhnlichen Flintglasspectrum zusammenfielen. Die Flüssigkeiten NΘCl und $N\Theta^2Cl$ zeigten bei diesen Versuchen keine bemerkbaren Unterschiede und sind demnach beide als nahezu *monochromatisch* anzusehen.

Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die Verbindung $N\Theta^2Cl$ augenblicklich, ohne eine Spur von Gasentwickelung; das Wasser enthält Chlorwasserstoff und Salpetersäure :

$$N\Theta^2Cl + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + HCl.$$

Mit Wasser, bis nahe zum Gefrierpunkt abgekühlt, oder Eis in Berührung gebracht erleidet sie keine so weitgehende Veränderung, indem sie sich dunkelgrün färbt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von salpetriger Säure. Mit Platin längere Zeit in einer Glasröhre eingeschlossen erleidet sie ebenfalls eine Zersetzung, es bilden sich gelblichbraune Schüppchen von $PtCl^2$, die überstehende Flüssigkeit färbt sich dabei heller.

Diese Verbindung wird wahrscheinlich sich sehr gut dazu eignen, die Gruppe $N\Theta^2$ in organische Verbindungen einzuführen; das Darstellen und Operiren mit dieser flüchtigen Verbindung erfordert jedoch eine grofse Menge Kältemischung, und aus diesem Grunde wurde das Arbeiten über diesen Gegenstand auf die kältere Jahreszeit verschoben.

II. Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Untersalpetersäure.

Bei der Einwirkung von HCl auf Untersalpetersäure tritt $H^2\Theta$ auf, welches die Reaction etwas complicirt macht.

$$4\,N\Theta^2 + 3\,HCl = 2\,N\Theta Cl + N\Theta^2Cl + \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + H^2\Theta.$$

Um die Bildung von $H^2\Theta$ respective von Salpetersäurehydrat auszuschliefsen, schien es vortheilhaft, Chlorverbindungen anzuwenden, deren eine Componente sich mit Sauerstoff verbinden kann, ohne dafs sich gleichzeitig dieses Oxydationsproduct reactiv gegen Untersalpetersäure verhält. Am geeignetsten hierzu schien Phosphorsuperchlorid zu sein, indem es möglicherweise in dieser Weise einwirken konnte :

$$2\,N\Theta^2 + PCl^5 = N\Theta^2Cl + N\Theta Cl + PCl^3\Theta.$$

Denkbar war es auch, dafs $N\Theta^2$ in das Molecul PCl^5 eintritt, indem sich ein Phosphornitrosuperchlorid bildet, während das austretende Cl auf überschüssige Untersalpetersäure einwirken konnte. Die Reaction verlief indefs, wie man unten sehen wird, mehr in der der ersten Annahme entsprechenden Richtung.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Untersalpetersäure wurde bei circa 24° C. in eine Uförmige Röhre destillirt, welche mit Stückchen von Phosphorsuperchlorid angefüllt war. An diese Uförmige Röhre, welche durch eine Kältemischung abgekühlt war, waren noch zwei andere Uförmige Röhren und ein Indicator angefügt, um das Auftreten eines Gases zu bemerken. Es fand eine aufserordentlich heftige Reaction statt, die sich an dem vorgelegten Indicator durch einen lebhaften Strom von Chlorgas bemerkbar machte, welches aufser an seinem Geruche noch an seiner bleichenden Eigenschaft erkannt wurde. In den beiden wohl abgekühlten Vorlageröhren hatte sich nach Beendigung

der Reaction eine lebhaft gelbrothe (weinrothe) Flüssigkeit angesammelt, welche deutlich den Geruch der Baudrimont'schen Verbindungen zeigte.

Das PCl^5 war vollständig flüssig geworden. Um flüchtige Nitrochlorverbindungen aus der ersten Uförmigen Röhre zu entfernen, wurde dieselbe bei Belassung der Anordnung der übrigen Theile des Apparates in ein Wasserbad von 19° C. gebracht.

Es ging bei dieser Temperatur Nichts über. Die rothe Flüssigkeit wurde aus den beiden Vorlegeröhren vereinigt und fünfmal sorgfältig umdestillirt, bis kein freies Chlor mehr bei dem Umdestilliren auftrat. Ein ganz constanter Siedepunkt konnte bei den ersten Rectificationen nicht wahrgenommen werden, weil das in der Flüssigkeit gelöste Chlor durch sein Entweichen schon bei — 10° C. und darunter die Erscheinungen des Siedens hervorrief; der Siedepunkt der Flüssigkeit lag jedoch bei der letzten Destillation entschieden in der Nähe von — 5°; die Quantität der Flüssigkeit hatte sich durch das mehrmalige Umdestilliren ziemlich verringert und eine genaue Bestimmung des Siedepunkts unmöglich gemacht. Die Flüssigkeit enthielt keinen Phosphor. Von der fünfmal umdestillirten Flüssigkeit wurde zur Analyse verwendet und darin der Chlorgehalt ermittelt, weil diese Bestimmung die gröſste Sicherheit und Einfachheit bietet.

0,1958 Grm. Flüssigkeit gaben 0,4189 AgCl = 0,1036 Grm. Cl = 52,89 pC. Cl,

was sich dem Chlorgehalt der Verbindung NΘCl, welche 54,17 pC. Cl verlangt, annähert. — Die in der ersten Uförmigen Röhre bei + 19° C. zurückbleibende Flüssigkeit wurde weiter erhitzt. Zwischen 20° und 30° ging Untersalpetersäure über, welche nicht zur Reaction gekommen war und nach mehrmaligem Umdestilliren immer noch Spuren von Cl und P enthielt, herrührend von einer geringen Menge mit über-

gerissenen Phosphoroxychlorids. In der Retorte blieb eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit zurück, welche bei 110° in's Sieden kam und die übrigen Eigenschaften des Phosphoroxychlorids zeigte.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Untersalpetersäure läfst sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$N\Theta^2 + PCl^5 = N\Theta Cl + Cl + PCl^3\Theta.$$

Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Untersalpetersäure unterscheidet sich demnach von der des Chlorwasserstoffs auf letztere dadurch, dafs hier nur *eine* Chlorverbindung aus der Untersalpetersäure sich bildet und freies Chlor dafür auftritt.

Da bei dem eben beschriebenen Versuche dampfförmige Untersalpetersäure angewendet wurde, während bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff flüssige Untersalpetersäure zur Verwendung kam, so konnte vermuthet werden, dafs die flüssige Untersalpetersäure eine andere Anordnung der Molecule habe, als dampfförmige bei höherer Temperatur, welche auch hier wirklich durch die sehr heftige Einwirkung des Phosphorsuperchlorids hervorgerufen war. Um eine Stütze für diese Vermuthung zu bekommen, wurde eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen mit sorgfältig präparirter Untersalpetersäure bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und in der That ein Resultat dabei erhalten, welches eine Verdoppelung der Formel für flüssige Untersalpetersäure verlangt, während die Dichte der dampfförmigen Untersalpetersäure bei höherer Temperatur der bisher angenommenen einfachen Formel entspricht.

Diese Versuche waren schon vorigen Winter ausgeführt worden; die vor Kurzem von Playfair und Wanklyn *)

---

*) Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. Vol. XXII, p. 3.

mitgetheilten Untersuchungen führten zu demselben Resultate.

III. Dampfdichtebestimmungen der Untersalpetersäure bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode von Dumas.

Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons . . .	=	B
Temperatur während der Wägung	=	t
Barometerstand „ „ „	=	h
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons . .	=	B'
Temperatur während des Zuschmelzens . .	=	t'
Barometerstand „ „ „ . .	=	h'
Capacität des Ballons (mit Wasser calibrirt) .	=	V
Gewicht des luftleeren Ballons	=	B^0
Gewicht der V CC. Luft bei t^0 und h MM .	=	p.

Erster Versuch.

B	=	21,0728	h'	=	757
t	=	16°	V	=	225,4957
h	=	756	p	=	0,2739
B'	=	21,3512	B^0 = B — p .	=	20,7989
t'	=	52°	Gew. d. Dampfes	=	0,5523

$$S = \frac{0,5523}{0,2439} = 2,26.$$

Zweiter Versuch.

B	=	21,0570	h'	=	754,5
t	=	16°	V	=	225,4957
h	=	754,5	B^0	=	20,7836
B'	=	21,2344	Gew. d. Dampfes	=	0,4508
t'	=	70°			

$$S = \frac{0,4508}{0,2304} = 1,95.$$

Dritter Versuch.

B	=	20,9981	h'	=	748,0
t	=	16°	V	=	225,4957
h	=	748,0	B°	=	20,7271
B'	=	21,4079	Gew. d. Dampfes	=	0,6808
t'	=	32°			

$$S = \frac{0,6808}{0,2568} = 2,65.$$

Vierter Versuch.

Der mit Dampf erfüllte Ballon wurde in ein auf 80° erhitztes Wasserbad gebracht, die ausgezogene Spitze mit dem Löthrohre aufgeschmolzen und, nachdem Gleichgewicht hergestellt war, wiederum zugeschmolzen.

h = 748,0
t' = 79°
B' = 21,1370

$$S = \frac{0,4099}{0,2226} = 1,84.$$

Fünfter Versuch.

B	=	20,9785	B'	=	21,412
t	=	16°	t'	=	28°
h	=	751,0	V	=	225,4957

$$S = \frac{0,7056}{0,2613} = 2,70.$$

Zusammenstellung.

Temperatur		Dampfdichte	Differenz
28°		2,70	
32°		2,65	
52°		2,26	
70°		1,95	
79°		1,84	
	NO^2 verlangt	1,59	0,25 bei 79°
	N^2O^4 „	3,17	0,47 bei 28°.

Obwohl es schwer sein dürfte, für diesen stufenweisen Uebergang der Dampfdichten der Untersalpetersäure bis zum

doppelten Gewichte der Dampfdichte jenseits der Grenze, wo constante Ausdehnung eintritt, eine haltbare Hypothese aufzustellen, so scheint es doch nicht ganz ungerechtfertigt zu sein, auf diese, übrigens bei verschiedenen anderen Verbindungen wiederkehrende Thatsache, die rationelle Formel für die *flüssige* Untersalpetersäure zu basiren, zumal eine solche, wie durch nachfolgende Belege gezeigt werden wird, durch das übrige reactive Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure unterstützt wird. Bei sämmtlichen Versuchen, welche mit der *flüssigen* Untersalpetersäure angestellt worden sind, treten die beiden Molecule NΘ und $N\Theta^2$ auf, oder mit anderen Worten : es kommen stets 2 Molecule $N\Theta^2$ zur Reaction. Will man daher überhaupt eine rationelle Formel für die *flüssige* Untersalpetersäure aufstellen, so scheint es zweckmäfsig zu sein, die beiden Molecule $N\Theta^2$ und NΘ getrennt in die Formel aufzunehmen. Wenn kein anderer Vortheil damit erreicht wird, als der einer bequemen, übersichtlichen Darstellung der Reactionen, welche weiter unten noch kurz beschrieben werden sollen, so wäre die Schreibweise $\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ N\Theta \end{matrix}\right\}\Theta$ für flüssige Untersalpetersäure schon dadurch vielleicht gerechtfertigt. Es fällt diese mit der Berzelius'schen Betrachtung, nach welcher Untersalpetersäure salpetrige Salpetersäure ist, zusammen.

Das von Guthrie *) kürzlich entdeckte Amylenbinitroxyd bildet ein Beispiel aus der organischen Chemie, bei welchem 2 Molecule $N\Theta^2$ sich direct mit einem zweibasischen Radical verbinden.

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXIX, 85.

IV. Einwirkung der flüssigen Untersalpetersäure auf Metalle.

Die Einwirkung der reinen flüssigen Untersalpetersäure im Ueberschusse auf Metalle beschränkt sich unter allen Umständen, wo Wasser und erhöhte Temperatur ausgeschlossen sind, auf die Bildung eines *salpetersauren* Salzes und Entbindung von *Stickoxyd*, welches letztere wiederum mit überschüssiger Untersalpetersäure unter geeigneten Umständen *salpetrige Säure* bildet, so dafs diese Einwirkung allgemein ausgedrückt werden kann :

$$\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ N\Theta \end{matrix}\right\} \Theta + R = \left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ R \end{matrix}\right\} \Theta + N\Theta.$$

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs man in einem kleinen Gefäfse mit aufgesetzter Entbindungsröhre, welche unter Wasser mündete, bei entsprechender Abkühlung (in der Regel — 10⁰) reine Untersalpetersäure auf verschiedene feinzertheilte Metalle einwirken liefs. Selbst bei sehr niedriger Temperatur findet eine, wenn auch etwas träge Reaction statt. Trotz grofser Abkühlung entweicht stets ein Theil Stickoxyd, welches nicht zur Bildung von salpetriger Säure verwendet wird. Dafs dasselbe nicht durch Einwirkung von übergerissener Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf das vorgeschlagene Absperrungswasser entstand, war an der Farblosigkeit des entwickelten Gases vor dem Eintritte in das Wasser zu sehen.

Auch bei der Darstellung der salpetrigen Säure durch Einwirkung von Stickoxyd auf Untersalpetersäure geht stets eine ziemlich bedeutende Quantität Stickoxyd unabsorbirt durch die flüssige Untersalpetersäure.

Die Metalle, welche auf diese Weise der Einwirkung der Untersalpetersäure unterworfen wurden, waren Kalium, Natrium, Blei und Quecksilber. Niemals konnte in den erhaltenen Salzen eine Spur von salpetrigsaurem Salze, weder durch Jodkaliumstärkekleister noch salpetersaures Kobaltoxyd, nachgewiesen werden. Salpetersaures Natron und -Kali wurden aufser an dem qualitativen Verhalten namentlich an der characteristischen Krystallform erkannt.

2,3142 Grm. des Bleisalzes hinterliefsen beim Glühen 1,5592 Grm. PbO = 67,3 pC.

$\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ Pb \end{matrix}\right\} \Theta$ verlangt gleichfalls 67,3 pC. Pb.

1,0452 Grm. des Quecksilbersalzes hinterliefsen beim Erhitzen in einem schwachen Luftstrome 0,8524 Grm. HgO = 81,55 pC. HgO.

Hg^2O, NO^5 verlangt 82,44 pC.

Die Differenz von nahezu 1 pC. mag in der nicht ganz zuverlässigen Methode seinen Grund haben, die übrigens in dem vorliegenden Falle vollständig ausreichend war.

V. Einwirkung der flüssigen Untersalpetersäure auf Metalloxyde.

Die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Metalloxyde liefert ebenfalls, wie an Bleioxyd in einer zugeschmolzenen Röhre versucht wurde, ein salpetersaures Salz und salpetrige Säure, fällt also mit der Einwirkung von Untersalpetersäure auf Wasser bei niedriger Temperatur zusammen.

$$2 \left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ N\Theta \end{matrix}\right\} \Theta + Pb^2\Theta = 2 \left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ Pb \end{matrix}\right\} \Theta + N^2\Theta^3.$$

Untersalpetersäure treibt die Kohlensäure aus dem CaO, CO^2 bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus.

VI. Einwirkung von Untersalpetersäure auf concentrirte Schwefelsäure.

Wie schon Eingangs erwähnt wurde, sind bereits Analysen von den durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf concentrirte Schwefelsäure entstehenden Verbindungen in den Annalen d. Chemie u. Pharmacie von Prof. Weltzien mitgetheilt worden. Da nun aus den bereits angeführten Untersuchungen hervorgeht, dafs die Einwirkung der Untersalpetersäure sich in den meisten Fällen durch das Auftreten der beiden Radicale $N\Theta^2$ und $N\Theta$ kennzeichnet, dabei nie das Auftreten eines zweibasischen $N\Theta$ wahrgenommen oder zur Erklärung von Erscheinungen angenommen werden mufste, so forderte mich Herr Prof. Weltzien auf, das Verhalten der Untersalpetersäure zu concentrirter Schwefelsäure einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen, zumal bei der Darstellung und Analyse der Verbindung sehr sorgfältig verfahren werden mufs, um Zahlen zu erhalten, welche über die wirkliche Zusammensetzung der betreffenden Verbindung keinen Zweifel übrig lassen. Aus diesem Grunde wurde vor allen Dingen darauf gesehen, ein Präparat herzustellen, welches absolut frei von anhängender oder eingeschlossener Schwefelsäure war.

Durch Anwendung von überschüssiger Untersalpetersäure, Auswaschen der zerkleinerten Krystalle mit flüssiger Untersalpetersäure und nachheriges Trocknen unter der Luftpumpe wurde diefs vollkommen erreicht. Ueber die äufseren Erscheinungen der Reaction und Verhalten der Verbindung gegen Wasser u. s. w. ist nichts Neues nachzutragen, aufser dafs die Verbindung in bis zu einem gewissen Grade verdünnter Schwefelsäure schwieriger löslich ist, als in concentrirter Säure. Beim Verdünnen einer concentrirten Lösung

der Verbindung in Schwefelsäure mit Wasser scheiden sich unter schwacher Entbindung von NΘ und Bildung von salpetriger Säure, was man an der blaugrünen Farbe der Flüssigkeit erkennen kann, Krystalle der Verbindung in unveränderter Zusammensetzung ab. Die Krystallform der Verbindung gehört wahrscheinlich dem gerad-rhombischen Systeme an, was durch rechtwinkelige Zwillingsverwachsungen von anscheinend rhombischen Pyramiden angedeutet erschien.

Der Stickstoff wurde bei einigen Analysen als Gas bestimmt. Mehrere directe Bestimmungen des Wassers durch vorgelegte Chlorcalciumröhren und Zerlegung der Verbindung durch Kupferspäne gaben unter sich schwankende Resultate, wahrscheinlich in Folge der Bildung von schwefliger Säure. Zuletzt wurde in dem Verhalten der Verbindung gegen reines Bleioxyd ein bequemes und äufserst einfaches Mittel gefunden, sämmtliche Hauptbestandtheile der Verbindung getrennt zu bestimmen, nämlich der Reihe nach Untersalpetersäure, Wasser und Schwefelsäure quantitativ festzustellen.

Mengt man nämlich die trockene Verbindung mit der drei- bis vierfachen Menge Bleioxyd innig zusammen, so findet nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eine Reaction statt, welche sich durch das Auftreten von rothen Dämpfen kund giebt. Wird das Gemenge nach mehrstündigem Verbleiben im Exsiccator geglüht, so entweicht Wasser ohne wiederholte Entbindung von rothen Dämpfen; das ausgeglühte Bleioxyd enthält sämmtliche der Verbindung angehörige Schwefelsäure. Auf diese Weise wurden mehrere Analysen ausgeführt, welche unter sich ziemlich genau stimmten.

Bestimmung des Stickstoffs als Gas.

Angewandt : 1,1698 Grm.

Erhalten : 102 CC. N bei 17° C. und 749,3 MM. Barometerstand = 0,1269 N = 10,85 pC.

	I.	II.	III.	IV.
1) SO^3	60,32	60,16	60,5	59,36
2) HO	—	6,52	5,7	—
3) NO^4	—	33,33	33,7	—
Glühverlust zusammen	39,68	—	—	40,64.

Das Material zu diesen Analysen war von verschiedenen Darstellungen.

Diese Werthe führen zur Formel :

$$(\text{alt})\quad SO^3, HO + SO^3, NO^4;$$

also wäre die Verbindung die Vereinigung von 1 Molecul Nordhäuser Schwefelsäure mit 1 Molecul NO^4.

Diese Formel verlangt :

SO^3	59,26
HO	6,66
NO^4	34,07
Gesammtverlust beim Glühen	40,73
N	10,37.

Will man eine typische Formel für diese Verbindung aufstellen, so kann man dieselbe als durch die Vereinigung von 2 Moleculen Schwefelsäurehydrat entstanden sich vorstellen, von denen eines anstatt H^2 die Verbindung $N^2\Theta^3$ oder besser die beiden Radicale $N\Theta$ und $N\Theta^2$ enthält :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{c}S\Theta^2\\ N\Theta,\ N\Theta^2\end{array}\right\}\Theta^2\\ \left.\begin{array}{c}S\Theta^2\\ H^2\end{array}\right\}\Theta^2\end{array}\right\}$$

Die Entstehung der Verbindung kann demnach einfach dargestellt werden durch folgende Gleichungen :

$$2\,(SO^3, HO) + NO^4 = SO^3, NO^4 + SO^3, HO + HO$$

oder typisch :

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{c}S\Theta^2\\ H.H\end{array}\right\}\Theta^2\\ \left.\begin{array}{c}S\Theta^2\\ H^2\end{array}\right\}\Theta^2\end{array} + \left.\begin{array}{c}N\Theta^2\\ N\Theta\end{array}\right\}\Theta = \left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{c}S\Theta^2\\ N\Theta,\ N\Theta^2\end{array}\right\}\Theta^2\\ \left.\begin{array}{c}S\Theta^2\\ H^2\end{array}\right\}\Theta^2\end{array}\right\} + H^2\Theta.$$

Die Einwirkung des Bleioxyds bei gewöhnlicher Temperatur erstreckt sich nur auf das erste Glied, denn das

Wasser kann erst bei einer Temperatur über 100° ausgetrieben werden; Untersalpetersäure und Wasser würden aufserdem, wenn sie gleichzeitig freigemacht würden, Salpetersäure und Stickoxyd geben, was, wie oben erwähnt, hier nicht der Fall ist.

Carlsruhe, den 15. December 1861.

Ueber Dicyandiamid und eine neue daraus entstehende Base;

von Dr. *J. Haag.*

Als Ausgangspunkt für nachstehende Arbeit diente mir die von Herrn Professor Strecker gemachte Beobachtung: dafs eine wässerige Lösung von Cyanamid, wenn man sie mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und bei gelinder Wärme stehen läfst, nach kurzer Zeit sich in eine Krystallmasse verwandelt, welche in Wasser weniger leicht löslich ist, als Cyanamid, und in wässeriger Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt lange farblose seideglänzende Krystallnadeln abscheidet. Diese Krystalle enthalten salpetersaures Silberoxyd in Verbindung mit einem organischen Körper, welcher nach der Analyse mit dem Cyanamid polymer ist, insofern seine Zusammensetzung der Formel $C_4H_4N_4$ entspricht. Ich bezeichne ihn daher als *Dicyandiamid.*

Dicyandiamid.

Die Darstellung des Dicyandiamids aus Cyanamid habe ich oben angegeben. Es entsteht auch, doch nur in geringer Menge, beim Eindampfen wässeriger Lösungen von Cyan-

amid; ein paar Tropfen Ammoniak begünstigen die Bildung desselben aufserordentlich; auch auf Zusatz einiger Tropfen Anilin zur concentrirten Cyanamidlösung bildet es sich. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt erhält man es in Gestalt farbloser Blättchen, dagegen beim Verdunsten der Lösungen als vollkommen durchsichtige, meist sehr dünne rhombische Tafeln. Es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Aether nur äufserst wenig. Aufser der characteristischen Verbindung, welche es mit salpetersaurem Silberoxyd eingeht, unterscheidet es sich hauptsächlich dadurch vom Cyanamid, dafs es erst bei einer Temperatur von etwa 205° zu schmelzen anfängt und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich. Es entweicht Ammoniak, bei stärkerem Erhitzen endlich auch Cyan; man erhält ein krystallinisches Sublimat und im Rückstand eine mellonartige Masse. — Der Vorgang dürfte hierbei der sein, dafs das Dicyandiamid beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt sein Molecul verdreifacht, sich in einen Körper $C_{12}N_{12}H_{12}$ verwandelt, gerade wie das Cyanamid beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Verdreifachung seines Moleculs sich in Melamin verwandelt. Aus diesem Körper $C_{12}N_{12}H_{12}$ entstünde dann durch Austreten von 3 Aeq. Ammoniak Dicyanuramid $C_{12}N_{9}H_{3}$. Möglicherweise kann auch die Zersetzung noch weiter gehen und Mellonwasserstoff oder am Ende Tricyanuramid entstehen.

Das Dicyandiamid enthält kein Krystallwasser, und Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in demselben Verhältnifs, wie Cyanamid, d. h. zu gleichen Aequivalenten.

8,25 Grm. verloren bei 110° getrocknet nur 0,01 Grm. an Gewicht oder 0,12 pC.

0,4522 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt ergaben 0,480 Grm. Kohlensäure und 0,1991 Grm. Wasser.

0,1425 Grm. gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will 0,0945 Grm. Stickstoff.

Diese Werthe auf 100 Theile berechnet führen zu der Formel $C_4H_4N_4$.

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	28,6	28,96
H_4	4	4,8	4,88
N_4	56	66,6	66,31
	84	100,0.	

Salpetersaures Silberoxyd-Dicyandiamid. — Diese Verbindung, deren Entstehungsweise ich ebenfalls schon oben angegeben habe, zeichnet sich, wie gesagt, durch ihre characteristische Art zu krystallisiren aus. Die Krystalle sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, sie entstehen daher auch in verdünnten Lösungen und wenn nur wenig Dicyandiamid zugegen ist, und geben somit für Dicyandiamid ein ziemlich empfindliches Reagens ab. In Salpetersäure lösen sie sich ebenfalls nur äufserst wenig, dagegen reichlich in kochendem Wasser; sie schwärzen sich etwas im Lichte und enthalten kein Krystallwasser. — Analyse :

0,6642 Grm. lufttrockener Substanz blieben bei 120° ungeändert.

0,4312 Grm. gaben 0,2445 Grm. AgCl, entsprechend 42,6 pC. Ag

0,2314 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt ergaben 0,0795 Grm. Kohlensäure und 0,0395 Grm. Wasser.

Diese Zahlen auf 100 Theile berechnet stimmen mit der Formel $C_4H_4N_4 + AgO, NO_5$.

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	9,45	9,37
H_4	4	1,60	1,90
N_4	56	22,05	—
Ag	108	42,50	42,6
NO_6	62	24,40	—
	254	100,00.	

Dicyandiamid, worin 1 Atom H durch Ag vertreten ist. — Versetzt man die wässerige Lösung des salpetersauren Silberoxyd-Dicyandiamids mit wenig Ammoniak, so erhält man einen weifsen krystallinischen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von viel Ammoniak wieder auflöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden kann. Lufttrocken stellt er eine feinkörnige Masse dar, welche sich am Lichte nicht schwärzt und kein Krystallwasser enthält. — Eine Silberbestimmung ergab :

0,4018 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,308 Grm. AgCl, entsprechend 57,6 pC. Ag.

Die Formel $C_4H_3AgN_4$ verlangt 56,5 pC.

Dicyandiamidin.

Wird eine Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Säuren eingedampft, so hinterbleibt eine Verbindung der angewandten Säure mit einer organischen Base, welche ich Dicyandiamidin nennen will.

Salpetersaures Dicyandiamidin. — Zur Darstellung dieses Salzes löste ich salpetersaures Silberoxyd-Dicyandiamid in Wasser und setzte vorsichtig so lange Salzsäure zu, bis alles Silber ausgefällt war, ohne dafs Salzsäure dabei im Ueberschufs blieb. Die Flüssigkeit, vom gefällten Chlorsilber abfiltrirt, gab beim Eindampfen kleine farblose harte, warzenförmig anschiefsende Krystalle, welche in Wasser ziemlich leicht löslich waren und neutral reagirten. Nachdem ich sie an der Luft getrocknet hatte konnte ich sie bis 180° erhitzen, ohne dafs sie im Geringsten Wasser abgaben. Nach der Analyse mufste ich sie entweder als ein salpetersaures Salz des Dicyandiamids betrachten, welches noch zwei Aequivalente Wasser enthielte, die bei 180° noch nicht auszutreiben wären,

oder als das salpetersaure Salz einer neuen Base von der Formel $C_4H_6N_4O_2$. Analyse :

0,4125 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt ergaben 0,2225 Grm. Kohlensäure und 0,1595 Grm. Wasser.

0,3966 Grm. auf gleiche Weise verbrannt ergaben 0,2122 Grm. Kohlensäure und 0,1560 Grm. Wasser.

Eine relative Stickstoffbestimmung ergab auf 195 CC. Kohlensäure 240 CC. Stickstoff, oder auf 4 Aeq. Kohlenstoff 4,92, mithin 5 Aeq. Stickstoff.

Berechnet man diese Zahlen auf 100 Theile, so ergiebt sich :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_4	24	14,54	14,7	14,6
H_7	7	4,24	4,3	4,4
N_4	56	33,92	—	—
O_2	16	9,70	—	—
NO_6	62	37,60	—	—
	165	100,00.		

Die Bestimmung der Salpetersäure im salpetersauren Salze durch Versetzen mit Barytwasser, Abscheiden des überschüssig zugesetzten Baryts durch Kohlensäure, und Bestimmen des Baryts im Filtrat als schwefelsaurer Baryt gelang mir nicht.

0,4438 Grm. gaben 0,1812 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 22,05 pC. NO_6H.

0,4020 Grm. gaben 0,1738 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 23,33 pC. NO_6H,

während die Formel $C_4H_6N_4O_2$, NO_6H 38,2 pC. NO_6H verlangt.

Es verhält sich also das Dicyandiamid gegen Salpetersäure analog wie Cyanamid. Wie dieses nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure 2 Aeq. Wasser aufnimmt und in Harnstoff übergeht, ebenso nimmt das Dicyandiamid bei der Ausscheidung aus der Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd 2 Aeq. Wasser auf; und dafs auch hierbei die 2 Aeq.

Wasser mit dem Dicyandiamid zur Bildung eines neuen Körpers zusammentreten, dafür liefern nachfolgende Salze die deutlichsten Belege.

Salzsaures Dicyandiamidin. — Um dieses Salz zu erhalten, übergofs ich Dicyandiamid mit concentrirter Salzsäure. Ich liefs die Lösung über Kalk verdunsten und erhielt so Krystalle, ungemein dünne, farblose, durchsichtige Blättchen, neutral reagirend, leicht löslich in Wasser wie in Alkohol. Der Analyse zufolge entspricht ihre Zusammensetzung der Formel : $C_4H_6N_4O_2$, HCl + aq.

0,4366 Grm. verloren bei 110° 0,0278 Grm., entsprechend 6,36 pC. Wasser.

0,344 Grm. ebenso bei 110° 0,0210 Grm., entsprechend 6,1 pC. Wasser.

0,323 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,3344 Grm. AgCl, entsprechend 25,6 pC. Cl.

0,3584 Grm. bei 110° getrocknet, sodann mit PbO, CrO_3 verbrannt nebst vorgelegtem metallischem Kupfer, ergaben 0,2337 Grm. Kohlensäure und 0,1675 Grm. Wasser.

Oder in 100 Theilen :

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	17,33	17,77
H_7	7	5,05	5,18
N_4	56	40,45	—
O_2	16	11,55	—
Cl	35,5	25,62	25,59
	138,5	100,00.	

Aufserdem enthält das Salz noch 1 Aeq. Krystallwasser, was bei 110° entweicht; denn nach der Formel $C_4H_6N_4O_2$, HCl + aq. berechnet sich der Gehalt an Krystallwasser zu 6,1 pC.; gefunden wurden 6,1 und 6,36 pC.

Die Salzsäure äufsert also auf das Dicyandiamid dieselbe Wirkung, wie Salpetersäure. Dasselbe nimmt 2 Aeq. Wasser auf und dafs hierbei nicht ein salzsaures Salz des Dicyandiamids mit zwei Aequivalenten Wasser entsteht, vielmehr das

Salz einer neuen Base, dafür spricht aufser der Analogie mit dem salpetersauren Salz hauptsächlich noch der Umstand, dafs das Dicyandiamid auf trockenem Wege gar keine Verwandtschaft zur Salzsäure zeigt. Als ich nämlich getrocknetes Salzsäuregas über trockenes Dicyandiamid leitete, so war bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Einwirkung bemerkbar; bei einer Temperatur von 100° schmolz zwar ein Theil, ohne dafs übrigens eine Gewichtszunahme im äquivalenten Verhältnifs einer salzsauren Verbindung zu bemerken war, und im Chlorcalciumbade bei 120° zersetzte sich ein Theil unter Abscheidung von Salmiak.

Salzsaures Dicyandiamidin-Platinchlorid. — Dieses Salz erhält man, wenn man zu der Lösung des salzsauren Dicyandiamidins eine concentrirte Lösung von Platinchlorid hinzufügt. Es scheidet sich hierbei ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisirt kleine gelbrothe, büschelförmig sich gruppirende klinometrische Krystalle darstellt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Analyse zu Folge der Formel $C_4H_6N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$.

0,3165 Grm. mit vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben 0,0961 Grm. Kohlensäure, 0,0765 Grm. Wasser und 0,1018 Grm. Platin. — Oder auf 100 Theile berechnet :

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	7,8	8,2
H_7	7	2,3	2,6
N_4	56	18,1	—
O_2	16	5,2	—
Cl_3	106,5	34,5	—
Pt	99	32,1	32,2
	308,5	100,0.	

Schwefelsaures Dicyandiamidin. — Man erhält das schwefelsaure Salz auf dieselbe Weise, wie das salzsaure, indem man die Lösung des Dicyandiamids mit verdünnter Schwefelsäure

versetzt und verdunsten läfst. Geht die Verdunstung langsam genug vor sich, so erhält man das Salz in Gestalt langer farbloser, stark glänzender Nadeln, deren Krystallwasser bei 110° weggeht. — Die Zusammensetzung entspricht der Formel : $C_4H_6N_4O_2$, SO_4H + 2 aq.

0,4585 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0,049 Grm., entsprechend 10,68 pC. Wasser.

Die Formel $C_4H_6N_4O_2$, SO_4H + 2 HO verlangt auf 2 Aeq. Wasser berechnet 10,65 pC. Wasser.

0,4095 Grm. bei 110° getrockneter Substanz ergaben 0,3255 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 27,25 pC. SO_4H.

Die Formel $C_4H_6N_4O_2$, SO_4H verlangt 26,5 pC. SO_4H.

Oxalsaures Dicyandiamidin. — Versetzt man Dicyandiamid mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure, so erfolgt in der Kälte schon, in noch höherem Grade beim Erwärmen eine Gasentwickelung; es entweichen Kohlensäure und Kohlenoxyd und zwar, wie der Versuch nachwies, zu gleichen Raumtheilen. Es rührt diefs also von einer Zersetzung der Oxalsäure her. Ist die Gasentwickelung vorüber, so krystallisirt beim Abdampfen das oxalsaure Salz heraus, und zwar entweder in Gestalt kleiner harter runder Körner, oder in deutlich ausgebildeten Krystallblättern. Die Oxalsäurebestimmung ergab :

0,3170 Grm. gaben 0,1070 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 30,4 pC. Oxalsäure.

Die Formel 2 ($C_4H_6N_4O_2$), $C_4H_2O_8$ verlangt 30,6 pC. Oxalsäure.

Die bei der Bildung dieses Salzes auftretende Gasentwickelung rührt ohne Zweifel von der Zersetzung eines Theils der zugesetzten Oxalsäure her; ob sie im äquivalenten Verhältnisse steht zu der beim Versuch angewandten Menge von Dicyandiamid, in der Art, dafs durch je 1 Molecul Dicyandiamid 1 Molecul Oxalsäure durch Entziehen von 2 Aeq.

Wasser zersetzt wird, wodurch dann ein Aequivalent Dicyandiamidin gebildet würde, diese Frage habe ich experimentell noch nicht entschieden. Doch scheint es mir wahrscheinlich, dafs die Zersetzung der Oxalsäure daher rührt, dafs das Dicyandiamid das zu seinem Uebergang in Dicyandiamidin nöthige Wasser der Oxalsäure entzieht.

Freies Dicyandiamidin. — Durch die analoge Zusammensetzung der in dem Vorstehenden beschriebenen Salze war somit mit ziemlicher Sicherheit bewiesen, dafs sich Dicyandiamid durch Einwirkung verdünnter Säuren in eine neue Base verwandelt, und es blieb mir jetzt noch übrig, die Base selbst darzustellen. Ich wählte hierzu das schwefelsaure Salz, setzte zu der Lösung desselben so lange kohlensauren Baryt, bis keine Kohlensäure mehr entwich, filtrirte und dampfte ein. Ich erhielt hierbei schliefslich eine stark alkalische, die Haut wie Aetzkali schlüpfrig machende dickflüssige Masse, welche beim Erwärmen deutlich Ammoniak entwickelte und auf Zusatz von absolutem Alkohol Krystalle ausschied : kleine farblose perlmutterglänzende harte Kryställchen, welche sich in Alkohol schwierig, in Wasser ungemein leicht lösten und stark alkalische Reaction zeigten. Der Analyse zufolge stellen sie das Hydrat der gesuchten Base dar.

Bei 110° war keine Gewichtsveränderung zu bemerken.

0,2128 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt ergaben 0,1575 Grm. Kohlensäure und 0,1305 Grm. Wasser; oder in 100 Theilen :

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	20,0	20,2
H_8	8	6,7	6,8
N_4	56	46,6	—
O_4	32	26,7	—
	120	100,0.	

Das auf diese Weise im hydratischen Zustand dargestellte Dicyandiamidin ist somit dem Harnstoff polymer, indem seine Formel die doppelte des Harnstoffs ist. Durch die Eigenschaft, unter Austritt von 2 Aeq. Wasser Salze zu bilden, so wie durch seine stark alkalische Reaction, ist es als Ammoniumbase deutlich characterisirt.

Dicyandiamidin, worin 1 Atom H durch Cu vertreten ist. — Analog, wie im Dicyandiamid durch Ag, läfst sich im Dicyandiamidin 1 Atom H durch Cu vertreten. Setzt man nämlich zu dem salzsauren oder oxalsauren Dicyandiamidin in wässeriger Lösung einige Tropfen Kupferlösung, hierauf etwas Natronlauge und kocht alsdann, so färbt sich die Flüssigkeit violett, es fällt etwas Kupferoxyd nieder und die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten einen schön rosenrothen, pulverigen Niederschlag aus. Er löst sich nur sehr wenig in Wasser, ist daher nur schwierig durch Umkrystallisiren ganz rein zu erhalten. Bei 110° verändert er sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab, dafs seine Zusammensetzung der Formel $C_4N_4H_5CuO_2$ entspricht.

0,2048 Grm. bei 110° getrockneter Substanz im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer verbrannt ergaben 0,1390 Grm. Kohlensäure, 0,0727 Grm. Wasser und 0,0605 Grm. Kupferoxyd; oder in 100 Theilen :

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	18,1	18,5
H_5	5	3,8	3,9
Cu	31,7	23,8	23,8
N_4	56	42,2	—
O_2	16	12,1	—
	132,7	100,0.	

Die Menge der auf diese Weise erhaltenen Kupferverbindung ist im Verhältnifs zur Menge des angewandten Salzes immer nur gering. Seiner Zusammensetzung nach ist sie analog dem in den Kupferoxyd-Ammoniaksalzen hypothetisch angenommenen Cuprammoniumoxyd.

Die violette Färbung der mit etwas Kupfervitriol versetzten und mit Kali übersättigten Lösung des Dicyandiamidins erinnert an die des *Biurets* unter denselben Verhältnissen. Die von Wiedemann *) durch Abdampfen erhaltenen rothen Krystalle wurden nicht näher untersucht; es wäre vielleicht nicht unmöglich, dafs aus dem Biuret durch Austreten der Elemente von Cyansäure Dicyanamidin hierbei entstände. Es ist nämlich :

$$\underbrace{2\,C_4H_5N_3O_4}_{\text{Biuret}} = \underbrace{C_4H_8N_4O_4}_{\text{Dicyan-diamidin}} + \underbrace{2\,C_2HNO_2}_{\text{Cyansäure.}}$$

So viel möge zur vorläufigen Kenntnifs dieser neuen Base genügen. Weitere Untersuchungen über die Natur derselben sollen Gegenstand ferneren Studiums für mich sein.

Die Thatsache, dafs ein mit basischen Eigenschaften begabter Körper unter Aufnahme der Elemente des Wassers eine neue Base (in der Regel wohl von geringerer Affinität zu Säuren) liefert, ist hinlänglich bekannt, insofern Kreatin und Kreatinin, Coniin und Conhydrin durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser in ihrer Zusammensetzung sich unterscheiden und auch in einander übergeführt werden können. Dagegen scheint es mir neu zu sein, dafs ein neutraler Körper durch Aufnahme von Wasser in eine starke Base übergeht, wie das Dicyandiamid in Dicyandiamidin, und als analoge Verwandlung wäre nur der Uebergang von Cyanamid in Harnstoff, oder der Cyansäure-Aether in zusammengesetzte Harnstoffe anzuführen, wobei aber nur sehr schwache Basen gebildet werden.

*) Pogg. Ann. LXXIV, 67; im Ausz. diese Annalen LXVIII, 324.

Es ist wohl wahrscheinlich, dafs auch die methylirten und äthylirten Cyanamide, welche bis jetzt so unvollständig bekannt sind, ähnliche Umsetzungen wie das Cyanamid erleiden werden. Cahours und Cloëz *) geben an, dafs das Aethylcyanamid beim Erhitzen auf 180° sich spalte in Diäthylcyanamid und einen nicht benannten Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8N_4$, der mit Salzsäure sowie mit Platinchlorid krystallisirbare Verbindungen bilde. Der Formel $C_8H_8N_4$ nach könnte die Verbindung als Aethyldicyandiamid $C_4H_3(C_4H_5)N_4$ betrachtet werden, und nach Analogie mit den im Vorhergehenden angeführten Thatsachen würde sie voraussichtlich erst durch Aufnahme der Elemente des Wassers in eine Base übergehen.

Die vorstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker in Tübingen ausgeführt.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXIII. Ueber die chemische Constitution und künstliche Bildung des Taurins;

von *Hermann Kolbe.*

Vor mehreren Jahren hat Strecker **) die interessante Beobachtung gemacht, dafs isäthionsaures Ammoniak beim

*) Compt. rend. XXXVIII, 354; diese Annalen XC, 91.

**) Diese Annalen XCI, 101.

Erhitzen auf 210° C. unter Verlust von Wasser Taurin erzeugt. Durch diese Entdeckung, wie auch durch die unlängst von Gibbs *) gemachte Erfahrung, dafs Taurin durch Behandlung mit salpetriger Säure wieder in Isäthionsäure übergeht, ist das Vorhandensein naher Beziehungen zwischen dem Taurin und der Isäthionsäure aufser Zweifel gestellt, aber es ist damit die Frage nach der chemischen Constitution des Taurins, womit die andere nach der Constitution der Isäthionsäure genau zusammenhängt, noch nicht beantwortet. Dafs das Taurin nicht das Amid der Isäthionsäure ist, darüber beseitigt allein schon sein Verhalten gegen Kalihydrat, welches daraus erst beim Schmelzen unter totaler Zerstörung Ammoniak entbindet, jeden Zweifel.

Ich glaube zu jener Frage den Schlüssel gefunden zu haben durch die experimentelle Bestätigung der in einer vorläufigen Notiz **) über diesen Gegenstand bereits ausgesprochenen Vermuthung, dafs das Taurin zu der Isäthionsäure in derselben Beziehung steht, wie das Alanin zur Milchsäure. In dem nämlichen Sinne, wie ich die beiden letzten Körper als Derivate der Aethylkohlensäure (Propionsäure), nämlich das Alanin als Amidoäthylkohlensäure, und die Milchsäure als Oxyäthylkohlensäure betrachte, halte ich das Taurin und die Isäthionsäure für Abkömmlinge der Aethylschwefelsäure. Das Taurin ist Amidoäthylschwefelsäure, die Isäthionsäure Oxäthylschwefelsäure, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken :

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1858, 550.

**) Diese Annalen CXII, 241.

$HO . C_4H_5[C_2O_2]O$	$HO . C_4H_5[S_2O_4]O$
Propionsäure	Aethylschwefelsäure
$HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$
Alanin	Taurin
$HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$
Milchsäure	Isäthionsäure.

Man wird gegen die Annahme, dafs das Taurin und Alanin nit einander so nahe verwandt seien, einwenden, dafs jenem lie dem Glycocoll, Alanin, Leucin, der Asparaginsäure, Amidobenzoësäure und überhaupt den bekannten Amidoäuren characteristische Eigenschaft fehle, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen. Indefs abgesehen davon, dafs die organischen Derivate er Schwefelsäure in manchen Punkten nicht unerheblich von en entsprechenden Abkömmlingen der Kohlensäure abweihen *), verdient, wie mir scheint, bei der vorliegenden Frage och folgende Erwägung besondere Berücksichtigung.

Es ist a priori anzunehmen, dafs die sauren Eigenschafen der Aethylschwefelsäure mit dem Eintritt von Amid in as Aethyl in gleichem Mafse abgeschwächt werden, wie ei dem in derselben Weise von der Aethylkohlensäure Propionsäure) abstammenden Alanin. Da jedoch die Aethylchwefelsäure eine stärkere Säure ist, als die Propionsäure,

*) Die der Essigsäure entsprechende Methylschwefelsäure giebt u. A. beim Erhitzen mit Natronkalk kein Grubengas, die der Benzoësäure correspondirende Benzylschwefelsäure kein Benzol. Weitere Belege liefern die unlängst von Dr. Vogt (diese Annalen CXIX, 143 ff.) und von Dr. Kalle (daselbst S. 153) mitgetheilten Beobachtungen. — Dahin gehört auch die Erfahrung, dafs die Chloride der organischen Schwefelsäuren durch Wasser viel weniger leicht zersetzt werden, als die Chloride der organischen Derivate der Kohlensäure.

so kann es nicht auffallen, dafs die schwach basischen Eigenschaften der amidirten Propionsäure der amidirten Aethylschwefelsäure fehlen; dagegen würde man bei letzterer saure Eigenschaften zu erwarten haben, die freilich bislang am Taurin ebenfalls nicht wahrgenommen sind. Ich habe, von diesen Erwägungen geleitet, mit reinem aus Ochsengalle gewonnenen Taurin mehrere Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheile.

Taurin, in rauchender Salzsäure oder in starker Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Verdunsten der Lösungen unverändert aus. Auch nimmt es in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas weder beim Erwärmen noch bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht zu. — Um zu erfahren, ob das Taurin gleich dem Alanin fähig sei, mit Salzen krystallinische Verbindungen einzugehen, habe ich concentrirte wässerige Lösungen äquivalenter Mengen Taurin und Chlorkalium gemischt und zur freiwilligen Krystallisation hingestellt. Zuerst krystallisirt reines Taurin und später Chlorkalium aus. Auch mit Platinchlorid geht die salzsaure Lösung des Taurins keine Verbindung ein. Auf Zusatz von Alkohol fällt reines Taurin nieder.

Fehlen demnach dem Taurin die basischen Eigenschaften anderer Amidosäuren ganz, so geht ihm doch keineswegs die Fähigkeit ab, sich mit Basen zu verbinden. Ist es mir auch nicht gelungen, Taurinsalze in fester Form darzustellen, so beweisen doch nachstehende Versuche, dafs es solche bildet.

Eine gesättigte wässerige Taurinlösung, in welcher absoluter Alkohol sofort einen copiösen Niederschlag hervorbringt, wird durch eine absolut-alkoholische Ammoniakflüssigkeit nicht gefällt, selbst nicht getrübt. Erst nachdem beim Stehen an der Luft das Ammoniak verdunstet ist, scheidet sich Taurin in schönen Krystallen ab. Auch eine freies Kali

enthaltende concentrirte wässerige Taurinlösung wird durch absoluten Alkohol nicht gefällt, welches Verhalten sich mit Erfolg benutzen läfst, um Taurin von anderen in Alkohol unlöslichen Verbindungen zu trennen. Kohlensäuregas fällt daraus das Taurin unverändert wieder aus.

Bleioxydhydrat wird von heifser wässeriger Taurinlösung in sehr beträchtlicher Menge aufgenommen. Die klar filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nur wenig. Beim Stehen an der Luft scheidet sich daraus eine reichliche Menge kohlensaures Bleioxyd aus. Kohlensaures Bleioxyd wird vom Taurin auch beim Sieden der wässerigen Lösung nicht zersetzt.

Wie man sieht, ist das Taurin keineswegs ein vollkommen indifferenter Körper, wofür es bislang galt, es ist vielmehr eine schwache Säure, und sind in ihm die sauren Eigenschaften der primären Aethylschwefelsäure durch den Eintritt von Amid für Wasserstoff fast ebenso zurückgedrängt, wie umgekehrt beim Trichloranilin die basischen Eigenschaften des Anilins sich ganz verloren haben.

Für die Auffassung des Taurins als Amidoäthylschwefelsäure spricht dann aufserdem noch seine der Entstehung des Alanins aus Milchsäure analoge Bildung aus Isäthionsäure.

Chloräthylschwefelsäurechlorid und Chloräthylschwefelsäure. — Wenn obiger Voraussetzung gemäfs die Isäthionsäure der Milchsäure analog constituirt ist, so darf man erwarten, dafs sie durch Fünffach-Chlorphosphor die gleiche Verwandlung erfährt, wie diese, und dafs das Clorid der Chloräthylschwefelsäure resultirt :

$$\underbrace{KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{milchsaures Kali}} + 2PCl_5 = \underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl}_{\text{Chlorpropionsäurechlorid}} + KCl + HCl + 2PO_2Cl_3$$

$$\underbrace{KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}_{\text{isäthionsaures Kali}} + 2PCl_5 = \underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]Cl}_{\text{Chloräthylschwefelsäurechlorid.}} + KCl + HCl + 2PO_2Cl_3$$

Weiter steht zu vermuthen, dafs die Chloräthylschwefelsäure, welche sich voraussichtlich aus jenem Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erzeugt, bei geeigneter Behandlung mit Ammoniak Taurin liefert, gleich wie die analog constituirte Chlorpropionsäure damit in Alanin übergeht.

$$\underbrace{HO . C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsäure}} + 2\,H_3N = \underbrace{HO . C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}[C_2O_2]O}_{\text{Alanin}} + H_4NCl$$

$$\underbrace{HO . C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}[S_2O_4]O}_{\text{Chloräthylschwefelsäure}} + 2\,H_3O = \underbrace{HO . C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}[S_2O_4]O}_{\text{Taurin.}} + H_4NCl$$

Diese Voraussetzungen haben durch nachstehend beschriebene Versuche vollste Bestätigung gefunden.

Zur Darstellung des Chloräthylschwefelsäurechlorids habe ich 60 Gramme (1 Atom) bei 100° C. getrocknetes, fein gepulvertes isäthionsaures Kali mit 150 Grammen (2 Atomen) pulverigem Fünffach-Chlorphosphor in einer geräumigen tubulirten Retorte überschüttet, und darin mit einem knieförmig gebogenen Glasstab möglichst gut gemengt. Die Mischung beginnt nach einiger Zeit sich zu erwärmen, sie wird dabei flüssig und geräth zuletzt unter reichlicher Ausgabe von Salzsäuredämpfen ins Kochen, wobei zugleich eine grofse Menge Phosphoroxychlorid in die Vorlage übergeht. Wenn diese heftige Reaction vorüber ist, wird der Retorteninhalt gelinde erhitzt. Zuerst destillirt dann fast reines Phosphoroxychlorid ab; später bei verstärktem Feuer geht ein viel schwerer flüchtiges ölartiges Liquidum von stark reizendem Geruch in ziemlich beträchtlicher Menge über, welches gröfstentheils aus Chloräthylschwefelsäurechlorid besteht. In der Retorte bleibt schliefslich eine schwärzliche trockene Salzmasse zurück.

Das bei etwa 200° C. siedende Chloräthylschwefelsäurechlorid läfst sich durch fractionirte Destillation leicht und vollständig von noch beigemischtem Phosphoroxychlorid trennen; doch ist es mir nicht gelungen, die Verbindung chemisch rein darzustellen, weil sich mit ihr zugleich, wie es scheint, noch Isäthionsäurechlorid : $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]Cl$ erzeugt von nicht sehr abweichender Siedetemperatur. Eine ganz ähnliche Erfahrung habe ich schon früher in Gemeinschaft mit Lautemann *) bei der Destillation von Salicylsäure oder salicylsaurem Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gemacht, wo sich neben Chlorsalylsäurechlorid stets mehr oder weniger Salicylsäurechlorid bildet.

Was bei jener Rectification bei 200° C., wo die Siedetemperatur einigermafsen stationär bleibt, übergeht, ist ein fast farbloses, an der Luft nicht rauchendes, schweres, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von intensivem, lange haftendem, an ätherisches Senföl stark erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,6265 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,346 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser, entsprechend 15,0 pC. Kohlenstoff und 2,6 pC. Wasserstoff.

0,5055 Grm., in Dampfform über glühenden Aetzkalk geleitet, gaben 0,7325 Grm. Chlorsilber und 0,038 Grm. metallisches Silber = 38,3 pC. Chlor.

0,604 Grm., über glühendes kohlensaures Natron geleitet, welches zuletzt im Sauerstoffstrom erhitzt wurde, lieferten 0,905 Grm. schwefelsauren Baryt, 20,5 pC. Schwefel entsprechend.

Die Formel : $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]Cl$ verlangt :

---

*) Diese Annalen CXV, 184.

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	14,7	15,0
H_4	4	2,5	2,6
S_2	32	19,6	20,5
O_4	32	19,6	—
Cl_2	71	43,6	38,3
	163	100,0.	

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und Schwefelgehalt, den die Analysen ergeben haben, und andererseits der viel zu geringe Chlorgehalt (ein bei einer anderen Darstellung gewonnenes Product enthielt 39,2 Procent Chlor) unterstützen obige Vermuthung, dafs die analysirte Verbindung eine kleine Menge Isäthionsäurechlorid beigemengt enthielt.

Das Chloräthylschwefelsäurechlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser äufserst langsam zersetzt. Ein Tropfen davon, mit viel Wasser übergossen, war nach 8 Tagen noch nicht vollständig verschwunden. Beim Erhitzen mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. geht es ziemlich leicht in Lösung und zerlegt sich damit in Salzsäure und Chloräthylschwefelsäure, wobei sein Geruch verschwindet. Es löst sich leicht in Kalilauge, mit starker Erhitzung auch in wässerigem Ammoniak unter reichlicher Bildung von Salmiak. Taurin entsteht hierbei nicht, vielleicht das Amid der Amidoäthylschwefelsäure.

Die Lösung des Chloräthylschwefelsäurechlorids in absolutem Alkohol, auch wenn man sie in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt hat, scheidet auf Zusatz von Wasser kein chloräthylschwefelsaures Aethyloxyd aus.

Wird die stark saure Lösung, welche man durch mehrtägiges Erhitzen jenes Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhält, durch Abdampfen erst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade von der beigemengten Salzsäure völlig befreit, so behält man eine dickliche saure Flüssigkeit, welche gröfsten-

theils aus Chloräthylschwefelsäure besteht. Diese Säure bildet mit Bleioxyd, Silberoxyd und anderen Basen krystallisirbare Salze. Ich habe das leicht und schön krystallisirende Silbersalz benutzt, um die reine Säure darzustellen.

Die mit nicht zu viel Wasser verdünnte Lösung der rohen Säure löst kohlensaures Silberoxyd unter Aufbrausen auf. Nachdem sie eine zeitlang mit einem kleinen Ueberschufs davon ohne Erwärmen unter häufigem Umschütteln behandelt ist, wird die klar filtrirte, gegen Licht und besonders gegen Wärme sehr empfindliche Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Abschlufs des Lichtes bis nahe zur Trockne gebracht. Die von der Mutterlauge befreite und mit wenig kaltem Wasser abgewaschene Krystallmasse wird gut zerkleinert und in der Kälte aufs Neue in möglichst wenig Wasser gelöst. Aus dieser klar filtrirten Lösung krystallisirt bei abermaligem Verdunsten im Vacuum das chloräthylschwefelsaure Silberoxyd rein in grofsen klaren rhombischen Prismen aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration noch mehr davon. Die Analyse gab folgende Zahlen :

1,256 Grm mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,182 Grm. Wasser = 9,5 pC. Kohlenstoff und 1,6 pC. Wasserstoff.

1,015 Grm. mit kohlensaurem Natron im Sauerstoffstrom geglüht gaben 0,987 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,3 pC. Schwefel.

1,257 Grm. mit Salzsäure gefällt gaben 0,703 Grm. Chlorsilber und 0,013 Grm. metall. Silber = 43,1 pC. Silber.

Die Formel $AgO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden
C_4	24,0	9,5	9,5
H_4	4,0	1,6	1,6
Cl	35,5	14,1	—
S_2	32,0	12,7	13,3
O_6	48,0	19,1	—
Ag	108,0	43,0	43,1
	251,5	100,0.	

Die wässerige Lösung dieses Salzes erfährt in der Wärme, besonders beim Kochen, rasch eine Zerlegung unter Ausscheidung von Chlorsilber, wobei ohne Zweifel Isäthionsäure regenerirt wird; doch bleibt die Zersetzung selbst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade immer unvollständig.

Die durch Fällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässerige Chloräthylschwefelsäure reagirt stark sauer; sie verträgt Siedhitze ohne sich zu verändern. Durch Eindampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, krystallisirt sie. Die Krystalle sind aufserordentlich zerfliefslich und bei mäfsiger Wärme sehr leicht schmelzbar.

Die Salze der Chloräthylschwefelsäure werden durch Kochen mit freiem Alkali leicht und wie es scheint vollständig zerlegt in Chlormetall und muthmafslich isäthionsaures Salz. Auch kohlensaures Kali bewirkt bei Siedhitze die gleiche Zersetzung.

Die Versuche, das Chlor der Chloräthylschwefelsäure gegen Wasserstoff zu vertauschen, haben zum Theil negative Resultate gegeben. Die freie wässerige Säure läfst sich mit Zink kochen, wobei reichliche Wasserstoffentwickelung statthat, ohne dafs eine Spur von Salzsäure entsteht. Zusatz von Schwefelsäure verstärkt die Gasentwickelung, doch vermag auch in diesem Falle der Wasserstoff der Säure kein Chlor zu entziehen. Auch der durch einen kräftigen galvanischen Strom electrolytisch entbundene Wasserstoff bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkplatten als Electroden bewirkt in *saurer* Lösung keine Zersetzung. Sehr leicht dagegen erfolgt die Substituirung des Chlors durch Electrolyse einer schwach *alkalischen* Lösung von chloräthylschwefelsaurem Kali oder Natron, sowie auch bei Behandlung dieser Salze mit Natriumamalgam in der Kälte.

Die Chloräthylschwefelsäure zeigt in diesem Verhalten eine grofse Uebereinstimmung mit der homologen Chlor-

methylschwefelsäure, derjenigen Säure, welche ich im Jahre 1845 aus der Trichlormethylschwefelsäure gewann und damals Chlorelaylunterschwefelsäure *) nannte.

Taurin. — Wie schon oben S. 38 erwähnt ist, wird die Chloräthylschwefelsäure durch Behandlung mit Ammoniak in Taurin übergeführt. Diese Umwandlung geschieht leicht auf folgende Weise. Trockenes chloräthylschwefelsaures Silberoxyd wird in einer starken Glasröhre mit viel überschüssigem möglichst starkem wässerigem **) Ammoniak eingeschmolzen, und die bei dem Umschütteln sofort entstehende klare Salzlösung mehrere Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Dieselbe bleibt ungetrübt, setzt aber beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine reichliche Menge von Chlorsilber ab. Der trockene Rückstand löst sich mit Hinterlassung des Chlorsilbers in Wasser auf; diese Lösung enthält nur noch sehr wenig Silber, welches man am besten gleich beim Auflösen des Rückstandes durch Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure entfernt.

Die klar filtrirte schwach saure Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit starkem Alkohol gemischt, worauf eine reichliche Ausscheidung von Taurin erfolgt. Dieser krystallinische Niederschlag enthält aufser dem Taurin immer noch bald mehr, bald weniger von einer anderen Substanz beigemengt, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser den schönen Taurinkrystallen sich in weifsen undurchsichtigen Krystallwärzchen beimengt, und welche beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak ausgiebt. Ich vermuthe, dafs diese Substanz das Amid des Taurins :

---

*) Diese Annalen LIV, 168 ff.

**) Alkoholische Ammoniaklösung erzeugt damit kein Taurin, sondern eine andere krystallinische Verbindung, welche ich bislang nicht näher untersucht habe.

$C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}[S_2O_4]\\H_2\end{matrix}\right\}N$ ist, und etwas Isäthionsäureamid :

$C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}[S_2O_4]\\H_2\end{matrix}\right\}N$ beigemischt enthält.

Um diese Beimengung zu beseitigen, habe ich das durch Alkohol gefällte unreine Taurin (bei einer anderen Darstellung gleich die rohe, vom Chlorsilber nach Zusatz von etwas Salzsäure abfiltrirte Taurinlösung) mit Kalilauge so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, und darauf die stark eingeengte alkalische Flüssigkeit mit etwa dem zwanzigfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, welcher, wie oben bemerkt, Taurin in alkalischer Lösung nicht fällt. Die klar abfiltrirte, nach Verdünnung mit Wasser eingedampfte, darauf mit etwas Salzsäure schwach angesäuerte und durch weiteres Abdampfen auf ein kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von viel starkem Alkohol fast reines, nur noch mit etwas Chlorkalium untermischtes Taurin als copiösen krystallinischen Niederschlag ab. Noch zweckmäfsiger vielleicht fällt man das Taurin aus jener alkalischen Alkohollösung durch Einleiten von Kohlensäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es schliefslich in harten grofsen Krystallen vollkommen rein.

Ich habe später gefunden, dafs man zur Darstellung des Taurins statt des chloräthylschwefelsauren Silberoxyds gleich die durch Zersetzung des Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser erhaltene rohe Chloräthylschwefelsäure benutzen kann, indem man sie nach dem Verdampfen der beigemischten Salzsäure genau mit Ammoniak neutralisirt, und das im Wasserbade zur Trockne gebrachte Ammoniaksalz mit überschüssiger gesättigter wässeriger Ammoniakflüssigkeit in einem hermetisch verschlossenen Gefäfse anhaltend auf 100° C. erhitzt. Um den die spätere Krystallisation des gebildeten

Taurins störenden Salmiak, welcher sich in reichlicher Menge gebildet hat, zu entfernen, kocht man die Salzlösung, nachdem das freie Ammoniak verjagt ist, mit Bleioxydhydrat, bis auf neuen Zusatz davon kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist. Die vom basischen Chlorblei abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreite Lösung setzt nach dem Eindampfen eine reichliche Menge Taurinkrystalle ab, aber auch noch, und sogar in höherem Grade wie bei obiger Darstellung aus dem Silbersalz, mit anderen Substanzen verunreinigt, wovon man es, wie vorhin angegeben, durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. befreit.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Taurin stimmt in allen Punkten mit dem aus Ochsengalle gewonnenen Taurin überein, wovon ich mich durch sorgfältige vergleichende Versuche überzeugt habe.

Die Analyse jenes künstlich dargestellten Taurins gab folgende Zahlen:

0,3835 Grm. mit Kupferoxyd, vorgelegten chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt gaben 0,2715 Grm. Kohlensäure und 0,199 Grm. Wasser = 19,3 pC. Kohlenstoff und 5,7 pC. Wasserstoff.

0,3955 Grm. mit kohlensaurem Natron im Sauerstoffstrome geglüht gaben 0,743 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,8 pC. Schwefel.

Die Formel: $HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	19,2	19,3
H_7	7	5,6	5,7
N	14	11,2	—
S_2	32	25,6	25,8
O_6	48	38,4	—
	125	100,0.	

Das Glycocoll : $C_4H_5NO_4$ und Taurin : $C_4H_7NS_2O_6$, welche in der Galle mit der Cholalsäure ohne Zweifel in gleicher Verbindungsweise vorkommen, wie in der Hippursäure des Harns das Glycocoll mit Benzoësäure vereinigt ist, erscheinen bei Vergleichung jener empirischen Formeln als sehr heterogene Körper; und doch sind beide, wie schon die obige einfache Bildungsweise des Taurins beweist, mit einander ganz nahe verwandt.

Fafst man das Glycocoll als Amidoessigsäure, d. h. als Kohlensäure auf, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch Amidomethyl vertreten ist, so mufs das Taurin als gleiches Derivat der Schwefelsäure betrachtet werden, blofs mit dem Unterschiede, dafs statt des Amidomethyls das Amidoäthyl eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome ergänzt, wie folgende rationelle Formeln aussprechen :

$$\underbrace{HO . C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Glycocoll}} \qquad \underbrace{HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}_{\text{Taurin.}}$$

Da bekanntlich aufser dem Glycocoll noch andere gleich constituirte homologe Derivate der fetten Säuren, besonders das Leucin (die Amidocapronsäure) im Thierkörper vielfach verbreitet vorkommen, so gewinnt, zumal bei Berücksichtigung der Erfahrung, dafs das Taurin in den Verbindungen der Galle ganz ähnlich functionirt, wie das Glycocoll, die Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit, dafs im Thierkörper aufser dem Taurin auch andere, demselben homologe und gleich constituirte Derivate der Schwefelsäure vorhanden sind, namentlich die dem Glycocoll direct correspondirende Amidomethylschwefelsäure, und die dem Leucin parallel laufende Amidoamylschwefelsäure, welche letztere vielleicht einen Bestandtheil der schwefelreichen Hornsubstanz, der Haare u. s. w. ausmacht.

$\underbrace{HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}$	$\underbrace{HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}$
Amidomethylkohlensäure (Glycocoll)	Amidomethylschwefelsäure
$\underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}$	$\underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}$
Amidoäthylkohlensäure (Alanin)	Amidoäthylschwefelsäure (Taurin)
$\underbrace{HO\,.\,C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}$	$\underbrace{HO\,.\,C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}$
Amidoamylkohlensäure (Leucin)	Amidoamylschwefelsäure.

Ich halte es für keine undankbare Aufgabe, nach jenen beiden und anderen dem Taurin homologen und analogen Verbindungen in dem Thierkörper zu suchen, namentlich die schwefelreicheren Secrete desselben darauf zu prüfen. Auch dürfte es nach dem Vorgange der vorstehend beschriebenen Bildungsweise des Taurins nicht schwer sein, dieselben künstlich darzustellen.

Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, die der Chloräthylschwefelsäure so sehr ähnliche Chlormethylschwefelsäure durch Behandlung von Ammoniak in Amidomethylschwefelsäure zu verwandeln, von welcher sich erwarten läfst, dafs sie dem Taurin sehr gleicht.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

Zweiter Theil.

In einer früheren Abhandlung **) habe ich, nachdem ich durch zahlreiche Analysen die Zusammensetzung der äthyl- und methylhaltigen Zinnverbindungen festgestellt, mich bemüht, die Constitution derselben zu ermitteln. Um die Geschichte dieser Substanzen zu beenden, will ich eine kurze Beschreibung einiger neuen Verbindungen geben, die der Stannäthyl- und der Sesquistannäthylreihe angehören, und einige von den Reactionen betrachten, welche diese merkwürdigen Producte zeigen.

Stannäthyl-Reihe.

Jodcyanverbindung des Stannäthyls. — Erhitzt man in geschlossenen Gefäfsen in einem Bad von Kochsalzlösung gleiche Aequivalente Jod-Stannäthyl und Cyansilber, welche beiden Substanzen in einer zur Bildung eines dünnen Brei's hinreichenden Menge wasserfreien Alkohols vertheilt sind, so zersetzt sich nur die Hälfte der zusammengebrachten Substanzen. Dampft man nach vollendeter Einwirkung die filtrirte alkoholische Lösung ein, so erhält man ein krystallinisches Pulver, in welchem Zinn, Aethyl, Cyan und Jod enthalten sind. Nach den Analysen kommt diesem Product die Formel $Sn_2(C_4H_5)_2 . J, Cy$ zu :

---

*) Ann. chim. phys. [3] LXII, 257.

**) Vgl. diese Annalen CXIV, 227 u. 354. *D. R.*

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	18,10	C_{10}	60	18,24
Wasserstoff	3,15	H_{10}	10	3,04
Stickstoff	4,34	N	14	4,26
Zinn	—	Sn_2	118	35,86
Jod	38,46	J	127	38,60
			329	100,00.

Das unter den eben angegebenen Umständen gebildete Product, welches man eben so wie die früher beschriebenen auf den Typus Sn_2X_4 beziehen mufs, ist somit eine Jodcyanverbindung des Stannäthyls.

Cyansaures Stannäthyl. — Das Jod-Stannäthyl in alkoholischer Lösung wirkt auch auf das cyansaure Silber ein; Jodsilber entsteht und bei dem Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man eine krystallinische Substanz, welche cyansaures Stannäthyl ist.

Schwefelcyan-Stannäthyl. — Jod-Stannäthyl in alkoholischer Lösung zersetzt sich mit Schwefelcyansilber vollständig, wenn man beide Substanzen längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf einander einwirken läfst. Die alkoholische Lösung giebt nach dem Eindampfen schöne farblose Krystalle, welche einen lauchartigen, bei schwachem Erwärmen stärker hervortretenden Geruch wahrnehmen lassen. Bei stärkerem Erwärmen schwärzen sich die Krystalle und zersetzen sie sich vollständig unter Entwickelung übelriechender Producte. In Alkohol und in Aether lösen sie sich leicht; diese Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen die für die löslichen Schwefelcyanverbindungen characteristische blutrothe Färbung. Die bei den Analysen gefundenen Zahlen bestätigen, dafs dieses Product Schwefelcyan-Stannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_2(C_2NS_2)_2$ ist :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	24,45	C_{12}	72	24,65
Wasserstoff	3,58	H_{10}	10	3,43
Zinn	—	Sn_2	118	40,41
Stickstoff	9,67	N_2	28	9,56
Schwefel	—	S_4	64	21,95
			292	100,00.

Sesquistannäthyl-Reihe.

Cyan-Sesquistannäthyl. — Bringt man in eine kleine Glasretorte wohlgetrocknetes Cyansilber und benetzt dieses mit gleichfalls wasserfreiem Jod-Sesquistannäthyl, so dafs das Cyansilber überschüssig bleibt, so erwärmt sich die Masse indem sie gelbe Färbung annimmt. Erwärmt man die Retorte mittelst einiger Kohlen, so zeigt sich bald eine lebhafte Einwirkung, weifse Dämpfe entwickeln sich reichlich, und in der gut abzukühlenden Vorlage verdichtet sich eine schneeweifse krystallinische Substanz. Man darf zuletzt nicht zu stark erhitzen, weil sonst die eben erwähnte Substanz durch eine grauliche verunreinigt würde, deren Bildung sich selbst bei Beachtung aller Vorsichtsmafsregeln nicht verhindern läfst.

Zur Reinigung dieses Productes löst man es in Alkohol und überläfst die farblose filtrirte Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne weifse, seideartige, sehr biegsame Prismen aus, die sich im Mörser ähnlich wie Campher abplatten.

Bei gelindem Erwärmen schmelzen diese Krystalle zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer Masse sich kreuzender Nadeln erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich die Flüssigkeit zu einem Dampf, welcher sich an den kalten Stellen des Destillationsgefäfses zu dünnen Nadeln verdichtet. Bei raschem Erhitzen einer etwas gröfseren Menge der Substanz würde diese eine Zer-

setzung erleiden und ein sehr dichter schwärzlich-grauer Dampf entstehen, welcher den unzersetzt gebliebenen Theil verunreinigen würde.

Die neue Verbindung ist in der Kälte fast geruchlos, riecht aber beim Erwärmen zugleich an Cyanverbindungen und an Sesquistannäthyl-Verbindungen erinnernd. Sie ist Cyan-Sesquistannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3(C_2N)$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	36,15	C_{14}	84	36,36
Wasserstoff	6,57	H_{15}	15	6,49
Stickstoff	6,16	N	14	6,06
Zinn	—	Sn_2	118	51,09
			231	100,00.

Bei der Bestimmung des Cyangehaltes durch Ausfällen desselben mittelst salpetersauren Silbers wurde er = 11,10 pC. gefunden; es berechnen sich 11,25 pC.

Cyansaures Sesquistannäthyl. — Jod-Sesquistannäthyl erwärmt sich bei dem Mengen mit getrocknetem cyansaurem Silber. Erhitzt man das Gemenge, so entwickeln sich weiſse Dämpfe, denen bald schwärzlich-graue folgen, und in der Vorlage findet man zuletzt ein unreines Product, dessen Menge nicht der der angewendeten Substanzen entspricht. Man erhält im Gegentheil ein ganz glattes Resultat, wenn man ein Gemenge von cyansaurem Silber und Jod-Sesquistannäthyl mit dem doppelten Volum wasserfreien Alkohols oder wasserfreien Aethers in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad erhitzt. An die Stelle der rein weiſsen Farbe des cyansauren Silbers tritt allmälig die gelbe des Jodsilbers. Wenn nach einigen Stunden die Einwirkung vollendet ist, giebt man den Inhalt der Röhren auf ein Filter und überläſst die klare ablaufende Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten. Es scheiden sich bald büschelförmig gruppirte, seideartig aussehende dünne Prismen ab. Es ist für diese Operation zu beachten,

das cyansaure Silber in schwachem Ueberschufs anzuwenden und alle Feuchtigkeit auszuschliefsen. Das wie eben angegeben dargestellte Product ist cyansaures Sesquistannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3O,\ C_2NO$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	33,81	C_{14}	84	34,01
Wasserstoff	6,18	H_{15}	15	6,07
Stickstoff	5,55	N	14	5,67
Zinn	—	Sn_2	118	47,77
Sauerstoff	—	O_2	16	6,48
			247	100,00.

Das cyansaure Sesquistannäthyl zersetzt sich bei längerem Verweilen an der Luft. Bei der Behandlung mit Ammoniak verhält es sich nach Art der Cyansäure und der verschiedenen Aetherarten derselben; d. h. es nimmt 1 Mol. Ammoniak auf unter Umwandlung zu einem wahren Harnstoff. Das Anilin giebt ähnliche Resultate, und die verschiedenen zusammengesetzten Ammoniake würden ohne Zweifel ganz analoge Verbindungen entstehen lassen.

Ebenso wie man Harnstoffe kennt, die von dem normalen Harnstoff nur darin verschieden sind dafs sie 1 oder mehrere Mol. Wasserstoff durch äquivalente Mengen verschiedener Alkoholradicale ersetzt enthalten, ebenso kann man diesem Wasserstoff sehr complicirte metallhaltige Atomgruppen substituiren. Dieser Art ist der bei der Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Sesquistannäthyl entstehende Harnstoff, dessen Zusammensetzung sich ausdrücken läfst durch

$$C_{14}H_{18}N_2Sn_2O_2 \quad = \quad N_2\begin{cases}(C_2O_2)'' \\ H_3 \\ Sn_2(C_4H_5)_3.\end{cases}$$

Ebenso wie der normale Harnstoff bildet auch dieser complicirt zusammengesetzte mit Säuren ganz bestimmte Verbindungen; die Oxalsäureverbindung krystallisirt in schönen farblosen Prismen, die bei langsamer Ausscheidung aus der

alkoholischen Lösung ein ziemlich beträchtliche Gröfse erreichen können.

Schwefelcyan-Sesquistannäthyl. — Erhitzt man überschüssiges Schwefelcyansilber mit einer Lösung von Jod-Sesquistannäthyl in wasserfreiem Alkohol während einiger Zeit im Wasserbad, so tritt eine vollständige Zersetzung der letzteren Verbindung ein. Durch Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhält man eine zähe, schwach bernsteingelbe, in Alkohol und in Aether lösliche, beim Erhitzen sich zersetzende Substanz. Bleibt dieselbe längere Zeit sich selbst überlassen, so erhärtet sie zu einer aus vielen farblosen durchsichtigen Prismen bestehenden Masse. Diese schmelzen bei gelindem Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer Masse sich durchkreuzender Nadeln erstarrt. Die Bildungsweise dieses Körpers und sein Verhalten zu Reagentien, namentlich zu Eisenoxydsalzen, zeigen in genügender Weise, dafs er Schwefelcyan-Sesquistannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3$, C_2NS_2 ist, und die Analyse desselben erschien mir als überflüssig.

Schwefelverbindungen des Sesquistannäthyls. — Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Sesquistannäthyloxyd in wasserfreiem Alkohol wird das Gas rasch absorbirt, und wenn man das Einleiten bis zur vollständigen Sättigung der Flüssigkeit hat dauern lassen, erhält man durch Verdampfen derselben eine farblose, in Nadeln krystallisirende Masse. Die Zusammensetzung dieses Products, welches widerlich an die Schwefelverbindungen des Aethyls erinnernd riecht, ist, ganz entsprechend der des Sesquistannäthyloxydhydrats, $C_{12}H_{16}Sn_2S_2 = Sn_2(C_4H_5)_3S, HS$.

Aus der Mischung einer Lösung dieser Substanz mit der alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Sesquistannäthyloxyd scheidet sich beim Abdampfen ein schweres Oel ab, welches nur halb so viel Schwefel enthält wie die vor-

hergehende Verbindung, und dessen Zusammensetzung, der des wasserfreien Sesquistannäthyloxydes entsprechend, auszudrücken ist durch $C_{24}H_{30}Sn_4S_2 = \left.\begin{matrix} Sn_2(C_4H_5)_3 \\ Sn_2(C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} S_2$.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Sesquistannäthyloxyd. — Der deutlich ausgesprochene alkalische Character des Sesquistannäthyloxyds hatte mich hoffen lassen, dafs eine alkoholische Lösung desselben sich ähnlich wie alkoholische Kalilösung verhalten und mit Schwefelkohlenstoff ein xanthonsaures Salz bilden möge. Diese Vermuthung wurde indessen durch den Versuch nicht bestätigt; es bildet sich Nichts Derartiges, mag man bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme operiren. Befriedigendere Resultate ergaben sich auch nicht, als ich die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad, also unter verstärktem Druck, vor sich gehen liefs.

Ich habe mich davon überzeugt, dafs sich den im Vorstehenden beschriebenen Substanzen ganz ähnliche und mit ihnen vollkommen isomorphe Verbindungen aus der Stannmethyl- und Sesquistannmethyl-Reihe darstellen lassen. Ich hielt es für überflüssig, sie zu analysiren, da die Analogien zwischen den entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen so unzweifelhaft sich zeigen. Die Methylverbindungen krystallisiren im Allgemeinen leichter als die oben beschriebenen Aethylverbindungen, und die Krystalle sind fast immer deutlicher und gröfser ausgebildet; sie verflüchtigen sich auch schon bei niedrigerer Temperatur und besitzen gröfsere Löslichkeit.

Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Jod-Sesquistannäthyls auf Ammoniak und die zusammengesetzten Ammoniake entstehen.

Da das Jodzinn Sn_2J_4 Ammoniakgas unter Bildung ganz bestimmter Verbindungen absorbiren kann, so liefs sich mit

Grund voraussetzen, dafs die ihm entsprechenden Jodverbindungen des Stannäthyls und des Sesquistannäthyls analoge Verbindungen geben, was auch meine Versuche in der vollständigsten Weise bestätigt haben.

Reines Jod-Sesquistannäthyl absorbirt Ammoniakgas mit Begierde unter Wärmeentwickelung und Umwandlung zu einer weifsen zerreiblichen amorphen Masse, deren Geruch an den der beiden zusammengetretenen Substanzen erinnert. Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{21}N_2Sn_2J$ $= Sn_2(C_4H_5)_3J,\ 2\,NH_3$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	19,52		C_{12}	72	19,67
Wasserstoff	5,82		H_{21}	21	5,73
Stickstoff	—		N_2	28	7,65
Zinn	—		Sn_2	118	32,86
Jod	34,70	34,66	J	127	34,69
				366	100,00.

Dieselbe Verbindung kann man auch in deutlichen Krystallen erhalten, wenn man an der Stelle von getrocknetem Ammoniakgas die alkoholische Lösung desselben anwendet. Das Jod-Sesquistannäthyl löst sich in mit Ammoniakgas gesättigtem wasserfreiem Alkohol, und bald scheiden sich feine Nadeln aus. Schmilzt man das Gemische in ein Glasrohr ein und erwärmt dieses während einiger Stunden im Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einer das ganze Rohr erfüllenden Masse dünner Prismen. Nach dem Trocknen schmilzt diese Substanz schon bei gelindem Erwärmen, und bei etwas höherer Temperatur sublimirt sie zu schönen Krystallen. Sie löst sich in kaltem Wasser; bei dem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Sie ist in Alkohol, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht löslich. In Aether löst sie sich selbst in der Wärme nur wenig. Bei dem Erhitzen mit festem Kalihydrat verflüchtigt sich Ammoniak und dann Ses-

quistannäthyloxyd. Ein schön krystallisirtes Präparat ergab 19,59 pC. C, 5,83 H und 34,76 J, ganz übereinstimmend mit der für die amorphe Verbindung gefundenen Zusammensetzung.

Das Jod-Sesquistannmethyl verhält sich gegen Ammoniak ganz ähnlich wie die entsprechende Aethylverbindung. Durch Zuleiten von trockenem Ammoniakgas zu der ersteren Jodverbindung erhält man auch eine amorphe weifse Masse. Bringt man die Jodverbindung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zusammen, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen des Gemisches in geschlossenen Gefäfsen im Wasserbad wieder löst; beim Erkalten bilden sich dann schöne, oft ziemlich grofse Prismen. Die Zusammensetzung (I. sind für die krystallisirte, II. für die amorphe Verbindung gefundene Zahlen) ist $C_6H_{15}N_2Sn_2J = Sn_2(C_2H_3)_3J, 2NH_3$:

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	11,17	10,96	C_6	36	11,11
Wasserstoff	4,74	4,58	H_{15}	15	4,63
Stickstoff	—	—	N_2	28	8,64
Zinn	—	—	Sn_2	118	36,41
Jod	39,13	39,10	J	127	39,21
				324	100,00.

Das Aethylamin und die mit ihm homologen Basen geben in Berührung mit Jod-Sesquistannäthyl ganz analoge Resultate, wie das Ammoniak. Sie verbinden sich damit unmittelbar unter Bildung ganz bestimmter krystallisirbarer Producte. Ich habe namentlich die mit Amylamin entstehende Verbindung untersucht.

Mischt man wasserfreies Amylamin mit Jod-Sesquistannäthyl, so tritt Erwärmung und bald Erstarren des Gemisches ein. Das feste Product löst sich in siedendem Alkohol und

scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in schön weifsen Krystallschuppen ab, die, wie die entsprechende Ammoniakverbindung, an Sesquistannäthyl erinnernd riechen. Bei gelindem Erwärmen schmilzt diese Verbindung zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; bei etwas höherer Temperatur sublimirt die Substanz. Die Zusammensetzung ist $C_{32}H_{41}Sn_2N_2J = Sn_2(C_4H_5)_3J, 2\ C_{10}H_{13}N$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	37,73	C_{32}	192	37,94
Wasserstoff	8,19	H_{41}	41	8,10
Zinn	—	Sn_2	118	23,32
Stickstoff	—	N_2	28	5,53
Jod	25,00	J	127	25,11
			506	100,00.

Bringt man Jod-Sesquistannäthyl mit Anilin zusammen, so erstarrt das Gemische bald zu einer aus durchkreuzten Prismen bestehenden Masse. Prefst man dieses rohe Product zwischen Fliefspapier aus und löst es dann in concentrirtem Alkohol, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung schöne gelbliche Tafeln. In einer Glasröhre erhitzt verflüchtigt sich diese Substanz fast vollständig unzersetzt. Sie löst sich reichlich in Alkohol, namentlich in der Wärme; bei langsamem Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Theil der Substanz in Krystallen aus. Auch in Aether ist sie löslich, doch weniger als in Alkohol. In kaltem Wasser ist sie nur wenig, in siedendem reichlicher löslich; bei langsamem Erkalten der letzteren Lösung krystallisiren farblose Tafeln, welche im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche Substanz ergaben. Wasser scheint also dieselbe nicht zu zersetzen, was sie wesentlich von der Ammoniakverbindung unterscheidet, die wie oben angegeben durch Wasser zersetzt wird. Doch wird auch die eben in Rede

stehende Substanz bei lange fortgesetztem Kochen mit Wasser zersetzt, wie die Analysen des beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibenden Rückstandes ergaben. — Die Zusammensetzung der reinen Substanz ist $C_{36}H_{29}N_2Sn_2J = Sn_2(C_4H_5)_3J, 2\,C_{12}H_7N$, der der Ammoniakverbindung ganz entsprechend :

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	41,49		C_{36}	216	41,69
Wasserstoff	5,65		H_{29}	29	5,59
Stickstoff	—		N_2	28	5,42
Zinn	—		Sn_2	118	22,78
Jod	24,43	24,50	J	127	24,52
				518	100,00.

Das Jod-Sesquistannmethyl verhält sich gegen Anilin in ganz entsprechender Weise wie das Jod-Sesquistannäthyl. Man erhält auch im ersteren Falle eine schöne, in Prismen krystallisirende Substanz, die wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, namentlich bei der Siedehitze des letzteren, ist, und bei dem Verdunsten dieser Lösung in schönen Tafeln auskrystallisirt. In höherer Temperatur destillirt diese Substanz ohne Zersetzung zu erleiden; ihre Zusammensetzung ist $C_{30}H_{23}N_2Sn_2J = Sn_2(C_2H_3)_3J$, $2\,C_{12}H_7N$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	37,61	C_{30}	180	37,81
Wasserstoff	5,05	H_{23}	23	4,83
Stickstoff	—	N_2	28	5,88
Zinn	—	Sn_2	118	25,22
Jod	26,38	J	127	26,26
			476	100,00.

Da die beiden Jodverbindungen : $Sn_2Ae_2J_2$ und Sn_2Ae_3J ihren Jodgehalt gegen Sauerstoff, Chlor, Cyan u. a. umwechseln können, müssen sie auch dieses Element gegen äqui-

valente Mengen der verschiedenen Alkoholradicale austauschen können, wo zahlreiche Verbindungen entstehen, deren Zusammensetzung dem Sättigungsmaximum, wie bei dem Distannäthyl, entspricht.

Läfst man Zinkäthyl auf die Verbindung $Sn_2Ae_2J_2$ (4 Vol. Dampf entsprechend) einwirken, so scheiden sich 2 Aeq. Jod als Jodzink aus, wie diefs Buckton und Frankland dargethan haben, während durch das Eintreten von 2 Aeq. Aethyl an ihre Stelle Distannäthyl entsteht, dessen Formel Sn_2Ae_4 4 Vol. Dampf entspricht. Wendet man anstatt des Zinkäthyls Zinkmethyl und anstatt $Sn_2Ae_2J_2$ die entsprechende Methylverbindung $Sn_2Me_2J_2$ an, so erhält man Distannmethyl.

Trimethyläthylstannäthyl. — Die Thatsachen, an welche ich so eben erinnerte, liefsen mich natürlich vermuthen, dafs durch die Einwirkung von Jod-Sesquistannäthyl auf Zinkmethyl und von Jod-Sesquistannmethyl auf Zinkäthyl Verbindungen von den Formeln Sn_2Ae_3Me und Sn_2Me_3Ae (beide 4 Vol. Dampf entsprechend) zu erhalten wären. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt. Giebt man Zinkäthyl in ein am einen Ende geschlossenes Glasrohr und läfst tropfenweise Jod-Sesquistannmethyl zutreten, so erhitzt sich das Gemische so stark, dafs man durch Abkühlen mit kaltem Wasser die Einwirkung mäfsigen mufs. Man hält mit dem Zusatz von Jod-Sesquistannmethyl ein, bevor alles Zinkäthyl verschwunden ist; dann setzt man mit Essigsäure schwach angesäuertes Wasser zu, um das bei der Einwirkung des Wassers auf das überschüssige Zinkäthyl sich bildende Zinkoxyd aufzulösen. Es scheidet sich nun ein schweres Oel ab, welches man durch Waschen mit Wasser, Trocknen mittelst geschmolzenen Chlorcalciums und schliefslich durch eine Rectification reinigt. So erhält man eine farblose Flüssigkeit, von ätherartigem, etwas stechendem Geruch, deren spec. Gewicht = 1,243, und welche zwischen 125 und 128° siedet.

Durch Jod wird dieselbe unter Bildung von Jodäthyl und Jod-Sesquistannmethyl zersetzt, entsprechend der Gleichung:

$$Sn_2Me_3Ae + 2J = AeJ + Sn_2Me_3J.$$

Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit wurde der Formel $C_{10}H_{14}Sn_2 = Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5)$ entsprechend gefunden:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	31,20	C_{10}	60	31,25
Wasserstoff	7,40	H_{14}	14	7,29
Zinn	—	Sn_2	118	61,46
			192	100,00.

Die Dampfdichte wurde (bei 200°) = 6,715 gefunden; sie berechnet sich für die Formel $C_{10}H_{14}Sn_2$ und eine Condensation des Dampfs auf 4 Volume zu 6,69.

Triäthylmethylstannäthyl. — Das Jod-Sesquistannäthyl verhält sich gegen Zinkmethyl in entsprechender Weise. Bei der Einwirkung beider Körper auf einander findet eine ziemlich beträchtliche Temperaturerhöhung statt; auch mufs man die Mischung mit Vorsicht einleiten und das Zinkäthyl überschüssig bleiben lassen. Nach beendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit mit schwach angesäuertem Wasser behandelt, wo sich eine ölartige Substanz abscheidet, die in der vorhin angegebenen Weise gereinigt wird. Man erhält so eine farblose, bei etwa 162 bis 163° siedende, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit, welche durch Jod zu Jodmethyl und Jod-Sesquistannäthyl zersetzt wird. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{18}Sn_2 = Sn_2(C_4H_5)_3(C_2H_3)$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	38,23	C_{14}	84	38,18
Wasserstoff	8,33	H_{18}	18	8,18
Zinn	—	Sn_2	118	53,54
			220	100,00.

Ich habe die Dampfdichte dieser Substanz nicht bestimmt, aber Alles berechtigt zu der Annahme, dafs die eben gegebene Formel 4 Vol. Dampf entspricht.

Die Aethyl- und Methylverbindungen des Zinns, deren Zusammensetzung dem Maximum der Sättigung entspricht und welche also, wie sich voraussehen liefs, nicht weiter Verbindungen eingehen können, erleiden unter der Einwirkung verschiedener Substanzen bemerkenswerthe Umwandlungen. Ich habe bereits das Verhalten derselben zum Jod kennen gelehrt; ich will jetzt kurz darlegen, wie Wasserstoffsäuren und Zinnchlorid auf sie einwirken.

Setzt man gewöhnliche käufliche Salzsäure zu Distannäthyl, so mischen sich die Flüssigkeiten nicht und man beobachtet keine Einwirkung; auch beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck scheint solche nicht einzutreten. Anders aber, wenn man beide Substanzen in Glasröhren eingeschmolzen kürzere oder längere Zeit im Wasserbad erhitzt, so dafs im Innern der Röhren ein beträchtlicherer Druck entsteht; bricht man nach mehrstündigem Erhitzen die Spitze einer Röhre ab, so entweicht ein Gas, und an der Stelle des ätherartigen Geruchs des Distannäthyls zeigt sich nun der so characteristische Geruch des Chlor-Sesquistannäthyls (in dem auf diese Art gebildeten, gegen 230^0 siedenden Chlor-Sesquistannäthyl wurden gefunden 29,85 pC. C, 6,37 H und 14,73 Cl; für $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ berechnen sich 29,94 pC. C, 6,24 H und 14,75 Cl). Läfst man, unter Anwendung von mehr Salzsäure, die Einwirkung länger andauern, so erhält man eine schöne geruchlose krystallisirte Substanz, welche Chlor-Stannäthyl ist (darin wurden 18,95 pC. C, 4,13 H und 29,06 Cl gefunden; für $Sn(C_4H_5)Cl$ berechnen sich 19,42 pC. C, 4,05 H und 28,72 Cl).

Man kann vom Distannäthyl auch sowohl zum Sesquistannäthyl als zum Stannäthyl übergehen, immer in demselben Verbindungstypus bleibend, indem man Zinnchlorid auf die erstgenannte Substanz einwirken läfst; je nach dem Mengenverhältnifs der zur Einwirkung kommenden Körper ist der Vorgang :

$$Sn(C_4H_5)_2 \; + \; SnCl_2 \; = \; Sn_2(C_4H_5)_2Cl_2$$
oder : $$3\,Sn(C_4H_5)_2 \; + \; SnCl_2 \; = \; 2\,Sn_2(C_4H_5)_3Cl.$$

Fassen wir Alles zusammen : Das Zinn bildet eine Reihe von Verbindungen, die man auf den Typus

$$Sn_2X_4 \; = \; 4 \text{ Vol. Dampf}$$

beziehen mufs, welche Formel das Maximum der Sättigung ausdrückt, dessen dieses Metall fähig zu sein scheint. So lange diese Grenze nicht erreicht ist, kann eine Zinnverbindung — vorausgesetzt dafs sie die nöthige Beständigkeit besitzt — die Rolle eines Radicals spielen; d. h. sie kann sich mit 1 oder mehreren Aequivalenten einfacher oder zusammengesetzter Substanzen vereinigen, bis diese Grenze erreicht ist, welche wie es scheint unter Anwendung der jetzt zu Gebote stehenden Kräfte nicht überschritten werden kann.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Verbindungen des Zinns zusammengestellt, welche dem Grenzverhältnifs Sn_2X_4 entsprechen :

Sn_2O_4 Zinnsäure.
Sn_2S_4 Zinnsulfid.
$Sn_2O_2Cl_2$ Zinnoxychlorid.
Sn_2Cl_4 = 4 Vol. Zinnchlorid.
Sn_2Br_4 = 4 Vol. Zinnbromid.
Sn_2J_4 Zinnjodid.
Sn_2Ae_4 = 4 Vol. Zinnäthylid.
Sn_2Me_4 = 4 Vol. Zinnmethylid.
$Sn_2Me_2Ae_2$ = 4 Vol. Zinndimethyldiäthylid.
Sn_2Me_3Ae = 4 Vol. Zinntrimethyläthylid.
Sn_2MeAe_3 = 4 Vol. Zinntriäthylmethylid.
Sn_2Me_3Cl = 4 Vol. Zinntrimethylchlorid.
Sn_2Me_3J = 4 Vol. Zinntrimethyljodid.
Sn_2Ae_3Cl = 4 Vol. Zinntriäthylchlorid.
Sn_2Ae_3J = 4 Vol. Zinntriäthyljodid.
$Sn_2Me_2J_2$ = 4 Vol. Zinndimethyldijodid.
$Sn_2Ae_2J_2$ = 4 Vol. Zinndiäthyldijodid.
Sn_2Ae_2JCy Jodcyanverb. des Stannäthyls.
Sn_2Ae_3O, HO = 4 Vol. Sesquistannäthyloxydhydrat.
$Sn_4Ae_6O_2$ = 4 Vol. Wasserfr. Sesquistannäthyloxyd.
Sn_2Me_3O, HO = 4 Vol. Sesquistannmethyloxydhydrat.
$Sn_4Me_6O_2$ = 4 Vol. Wasserfr. Sesquistannmethyloxyd.
Sn_2Ae_3S, HS Schwefelsesquistannäthyl-Sulfhydrat.
$Sn_4Ae_6S_2$ Schwefelsesquistannäthyl.

Was die Verbindungen von abnormer Zusammensetzung betrifft, welche Löwig in seiner Arbeit über die Stannäthyle beschrieben hat, so gelang es mir nicht sie zu erhalten, obgleich ich auf jede erdenkliche Art die Bedingungen, unter welchen sich Jodmethyl und Jodäthyl zusammenbringen lassen, und die Zusammensetzung der Legirungen aus Zinn mit Kalium oder Natrium verschieden sein liefs.

Das Zinn bildet also, wie ich in Allem Vorstehenden dargethan habe, mit dem Methyl und den Homologen desselben verschiedenartige Verbindungen, deren Sättigungsverhältnifs durch die Formel Sn_2X_4 gegeben ist. Vereinigt sich 1 Molecul dieses Metalls — dessen Moleculargewicht ich doppelt so grofs als bisher angenommen setzen möchte ($= Sn_2$) — nur mit 2 Mol. Aethyl oder Methyl, so kann diese Verbindung, um in das Sättigungsverhältnifs überzugehen damit ein stabiles Gleichgewicht eintrete, 2 Mol. Sauerstoff, Chlor, Jod u. a. aufnehmen; hiermit hat man alle die Verbindungen des Stannäthyls. Vereinigt sich 1 Mol. Zinn mit 3 Mol. Aethyl, so kann die so entstehende Verbindung nur noch 1 Mol. Sauerstoff, Chlor o. a. aufnehmen; was die Reihe der Sesquistannäthyl-Verbindungen giebt. Vereinigt sich 1 Mol. Zinn endlich mit 4 Mol. Methyl oder Aethyl, so erhält man, wie die einfachste Betrachtung voraussehen läfst, Verbindungen, welche sich ganz indifferent verhalten.

Einwirkung des Titans auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale.

Die so deutlichen Analogieen, welche für gewisse Zinn- und Titanverbindungen beobachtet sind, hatten mich hoffen lassen, dafs man eine Reihe von Titanverbindungen, die den von mir untersuchten Zinnverbindungen analog seien, darstellen könne. Ich habe in dieser Absicht Titan, welches ich von Hrn. Debray in Form eines feinen Pulvers erhalten

hatte, mit Jodäthyl und Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 210 bis 220° erhitzt. Da ich auf diese Weise keine Verbindungen des Titans mit Alkoholradicalen erhielt, wie sich auch hätte voraussehen lassen, so dachte ich, dieses Resultat möge sich vielleicht durch Einwirkung von Titanchlorid auf Zinkäthyl erhalten lassen. Ich brachte also etwa 10 Grm. Zinkäthyl in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte Glasröhre und liefs Titanchlorid tropfenweise hinzutreten; es erfolgte eine sehr heftige Einwirkung; das Gemische erhitzte sich sehr stark und es bildete sich eine bräunliche feste Substanz, die indessen bei der Destillation kein bestimmtes Resultat ergab. In der Vermuthung, dafs die Erfolglosigkeit dieses Versuchs ihren Grund in der allzugrofsen Heftigkeit der Einwirkung gehabt haben könne, brachte ich das Zinkäthyl in eine sorgfältig kalt gehaltene Retorte und liefs langsam Titanchlorid als Dampf zutreten; aber bei diesem Versuch trat wie bei dem vorhergehenden die Bildung der eben erwähnten schwarzen Substanz ein. Ich dachte nun, dafs wenn ich die Einwirkung in abgekühltem wasserfreiem Aether vor sich gehen und also noch mehr gemäfsigt sein liefse, bessere Resultate sich ergeben dürften. Als die beiden Flüssigkeiten in Berührung kamen, liefs sich sofort die Bildung der von Kuhlmann beschriebenen Verbindung von Titanchlorid mit Aether beobachten, und bald darauf die der eben erwähnten schwarzen Substanz. Bei diesem Versuch liefs sich eben so wenig wie bei den vorhergehenden eine Aethylverbindung des Titans erhalten. Ich mufste somit darauf verzichten, Aethyl- und Methylverbindungen des Titans hervorzubringen, wenn auch die Analogie die Darstellbarkeit derselben hoffen liefs und obgleich die Zinnverbindungen sich so leicht erhalten lassen.

Diese Verschiedenheit in der Fähigkeit des Titans und des Zinns, sich mit Alkoholradicalen zu vereinigen, hat Nichts

Ueberraschendes; denn wenn diese beiden Metalle auch in gewissen Beziehungen, namentlich was ihre Verbindungen mit Sauerstoff und mit Chlor betrifft, sich sehr nahe stehen, so gehen sie wiederum in anderen Beziehungen, namentlich in ihrem Verhalten zum Stickstoff, offenbar aus einander. In dieser Hinsicht nähert sich das Titan sehr dem Silicium und weicht es ganz und gar von dem Zinn ab. Vielleicht müfste man, wie ich diefs schon vor 12 Jahren vorgeschlagen habe, die Formeln der Kieselsäure und des Chlorsiliciums abändern und denen der Zinnsäure und des Zinnchlorids analog schreiben. Da mich die Untersuchung der Zinnverbindungen die Formeln, welche man ihnen bisher beilegte, verdoppeln läfst, wären auch für die analogen Titan- und Siliciumverbindungen die Formeln zu schreiben :

$$Ti_2O_4 \text{ und } Ti_2Cl_4 ; \quad Si_2O_4 \text{ und } Si_2Cl_4,$$

wo die Formeln der flüchtigen Verbindungen 4 Vol. Dampf entsprechen.

Aethyl- und Methylverbindungen des Blei's.

Das Blei bildet ebenso wie das Zinn mit Aethyl und Methyl ganz bestimmte Verbindungen. Man kennt bis jetzt nur die nach dem Sättigungsverhältnifs, nämlich dem braunen Bleihyperoxyd entsprechend zusammengesetzte Verbindung $Pb(C_4H_5)_2$ *). Diese Verbindung, das Diplumbäthyl, läfst sich sowohl nach Löwig's Verfahren erhalten, Jodäthyl auf Legirungen aus Blei und Natrium einwirken zu lassen, die reich an dem letzteren Metall sind, als auch nach Frankland's und Buckton's Verfahren, Chlorblei und Zink-

*) Ueber $Pb_2(C_4H_5)_3$ (Löwig's Methplumbäthyl) und seine Verbindungen vgl. Löwig in diesen Annalen LXXXVIII, 318, Buckton daselbst CXII, 227 und Klippel in Journ. pract. Chem. LXXXI, 287 (Jahresber. f. 1860, 380). *D. R.*

äthyl sich wechselseitig zersetzen zu lassen, welches letztere Verfahren einfacher ist und die fragliche Verbindung ganz rein giebt. Man erhält hierbei keine dem Bleioxyd entsprechende Verbindung $Pb(C_4H_5)$, wie man wohl hätte erwarten sollen, sondern die halbe Menge des Blei's scheidet sich aus unter Bildung von Diplumbäthyl entsprechend der Gleichung :

$$2\,PbCl + Zn_2(C_4H_5)_2 = Pb + Pb(C_4H_5)_2 + 2\,ZnCl.$$

Da das Diplumbäthyl schon entsprechend dem Sättigungsverhältnifs zusammengesetzt ist, nach welchem das Blei überhaupt Verbindungen bilden kann, so kann es nicht überraschen, dafs jene Substanz ähnlich wie das Distannäthyl unfähig ist, sich mit Sauerstoff, Chlor oder Jod zu vereinigen, und dafs es ebenso auch bei Einwirkung dieser Körper Aethyl in der Form von Chlor- oder Jodäthyl verlieren kann, unter Bildung neuer Producte von demselben Typus. So erhält man durch Einwirkung des Jods eine Verbindung $Pb_2(C_4H_5)_3J$. Diefs giebt Anlafs, die im Vorstehenden gebrauchte Formel des Diplumbäthyls zu verdoppeln, dessen Construction dann der des Distannäthyls ganz analog wäre.

Erhitzt man das Diplumbäthyl mit concentrirter Salzsäure, so wird es viel leichter als das Distannäthyl angegriffen; ein entzündbares Gas entwickelt sich und bei dem Abkühlen scheiden sich schöne Nadeln von der Zusammensetzung $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$ aus. Man darf das Sieden nicht allzu lange andauern lassen, weil sich sonst auch Chlorblei bildet. Der Vorgang ist, ganz entsprechend wie beim Distannäthyl :

$$\underset{\text{Diplumbäthyl}}{Pb_2(C_4H_5)_4} + HCl = \underset{\text{Aethylwasserstoff}}{(C_4H_5)H} + \underset{\text{Chlor-Sesquiplumbäthyl.}}{Pb_2(C_4H_5)_3Cl}$$

Destillirt man das Chlor-Sesquiplumbäthyl über Aetzkalistücke, so erhält man eine ölige, stark alkalische, sehr stark, an die Chlorverbindung erinnernd riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Schleimhaut angreift und deren Zusammen-

setzung $Pb_2(C_4H_5)_3O$, HO der des Sesquistannäthyloxydhydrats analog ist; bei dem Erkalten erstarrt diese Substanz zu einer Masse sich durchkreuzender Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen. Dieses Oxyd, welches geröthete Lackmustinctur wieder bläut und die stärksten Säuren neutralisirt, bildet mit denselben Salze, die im Allgemeinen gut krystallisiren und, wenn auch in minderem Grade, seinen characteristischen Geruch besitzen. Ich gehe bezüglich dieser Producte nicht in Einzelnheiten ein, da ihre Beschreibung sich in den Abhandlungen Buckton's und Frankland's findet.

Diplumbmethyl. — Ich meinerseits habe festgestellt, dafs man bei Anwendung von Zinkmethyl an der Stelle des Zinkäthyls eine dem Diplumbäthyl entsprechende Methylverbindung erhält, welche man auch in der Art darstellen kann, dafs man Jodmethyl auf eine Legirung aus 5 Theilen Blei auf 1 Theil Natrium einwirken läfst, den Rückstand mit Aether auszieht und die ätherische Lösung im Wasserbad in einem Strom von Wasserstoff- oder Kohlensäuregas abdestillirt. Aber das erstere Verfahren, abgesehen davon dafs es einfacher ist, verdient auch noch in der Beziehung den Vorzug, dafs es ein reineres und reichlicheres Product liefert.

Welches Verfahren man aber auch angewendet haben mag, so erhält man eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, deren starker und ganz eigenthümlicher Geruch zugleich an den des Camphers und an den von Schimmel erinnert. Sie siedet gegen 160° und destillirt in einem indifferenten Gas ohne Veränderung. Bei einer nur wenig über ihrem Siedepunkt liegenden Temperatur wird sie etwas zersetzt, was mich daran verhinderte, ihre Dampfdichte zu bestimmen.

Diese Substanz ist unlöslich in reinem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sie ist unfähig, sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. zu bestimmten Verbindungen

zu vereinigen, sondern zersetzt sich bei Einwirkung dieser Körper ähnlich wie die homologe Aethylverbindung, um demselben Typus angehörende Verbindungen zu bilden, in welchen ein Theil des einwirkenden Körpers an der Stelle einer entsprechenden Menge Methyl enthalten ist. Aehnliche Resultate beobachtet man, wenn man auf diese Substanz Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure o. a. in gelinder Wärme einwirken läfst; Methylwasserstoff (Sumpfgas) entwickelt sich und es bildet sich ein leicht krystallisirendes Salz. Die hier stattfindenden Vorgänge sind den im Vorstehenden betrachteten ganz analog; für die Einwirkung der Salzsäure z. B. gilt die Gleichung :

$Pb_2(C_2H_3)_4$	+	HCl	=	$(C_2H_3)H$	+	$Pb_2(C_2H_3)_3Cl$
Diplumbmethyl				Sumpfgas		Chlor-Sesquiplumbmethyl.

Die Analysen des Diplumbmethyls stimmen mit der Formel $C_4H_6Pb = Pb(C_2H_3)_2$:

	Gefunden			Berechnet		
Kohlenstoff	17,66	17,83	17,77	C_4	24	17,91
Wasserstoff	4,59	4,52	4,58	H_6	6	4,47
Blei	—	—	—	Pb	104	77,62
					134	100,00.

Chlor-Sesquiplumbmethyl. — Diese Verbindung, die man leicht durch die Einwirkung von Salzsäure auf Diplumbmethyl erhält, scheidet sich bei langsamem Erkalten ihrer Lösung in seideglänzenden langen Nadeln aus, welche die gröfste Aehnlichkeit mit Chlorblei haben. In siedendem Wasser löst sie sich ziemlich reichlich, und krystallisirt bei dem Abkühlen dieser Lösung in dünnen farblosen Prismen. In siedendem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht. In einer kleinen Glasröhre erhitzt sublimirt sie zu glänzenden Nadeln. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_9Pb_2Cl = Pb_2(C_2H_3)_3Cl$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	12,59	C_6	36,0	12,44
Wasserstoff	3,24	H_9	9,0	3,12
Blei	—	Pb_2	208,0	72,10
Chlor	12,28	Cl	35,5	12,34
			288,5	100,00.

Bei der Darstellung dieser Verbindung mufs man vermeiden, das Diplumbmethyl allzulange mit Salzsäure kochen zu lassen, da sich sonst eine gewisse Menge Chlorblei abscheidet.

Brom-Sesquiplumbmethyl. — Dieses zeigt dasselbe Aussehen, wie die entsprechende Chlorverbindung, und wird in derselben Weise durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Diplumbmethyl dargestellt; es ist etwas weniger löslich als die Chlorverbindung. Die Zusammensetzung ist $C_6H_9Pb_2Br = Pb_2(C_2H_3)_3Br$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	10,51	C_6	36	10,69
Wasserstoff	2,86	H_9	9	2,70
Blei	—	Pb_2	208	62,43
Brom	24,05	Br	80	24,18
			333	100,00.

Jod-Sesquiplumbmethyl. — Setzt man Jodstückchen zu Diplumbmethyl, so hört man ein Zischen wie wenn ein glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Fährt man mit dem Zusatz von Jod fort, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbt, so erhält man eine weifse feste Masse, in welcher sich goldgelbe Blättchen von Jodblei wahrnehmen lassen. Durch Behandlung des Rohproducts mit siedendem Alkohol, Filtriren und Verdunstenlassen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur erhält man lange farblose Nadeln, die erwärmt einen stechenden Geruch ausstofsen. Stärker erhitzt sublimiren diese

Krystalle. Sie sind wenig löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Destillirt man sie mit Aetzkalistücken, so bildet sich ein Oel, welches an Senf erinnernd riecht, beim Erkalten zu prismatischen Nadeln erstarrt, deutlich alkalische Eigenschaften besitzt und Nichts Anderes als Sesquiplumbmethyloxydhydrat ist. Bei der Analyse ergab die Jodverbindung Zahlen, welche der Formel $C_6H_9Pb_2J = Pb_2(C_2H_3)_3J$ entsprechen :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	9,28	C_6	36	9,47
Wasserstoff	2,53	H_9	9	2,37
Blei	—	Pb_2	208	54,73
Jod	33,33	J	127	33,43
			380	100,00.

Das Blei giebt also bei seiner Einwirkung auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale Resultate, welche den durch das Zinn gelieferten ganz vergleichbar sind, unter Bildung von Verbindungen, deren Constitution der der Zinnäthyle analog ist. Alles läfst mich glauben, dafs die Formeln $PbMe_2$ und $PbAe_2$ nur 2 Vol. Dampf entsprechen und dafs diese Formeln verdoppelt werden müssen. Ich konnte diese Vermuthung nicht prüfen, da diese Verbindungen bei Temperaturen, die nur wenig über ihren Siedepunkten liegen, schon zersetzt zu werden beginnen.

Einwirkung des Wolframs auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale.

Riche hat angegeben, dafs bei der Einwirkung von metallischem Wolfram auf Jodmethyl sich eine krystallinische Substanz bildet, für deren Zusammensetzung er die Formel $W(C_2H_3)_3J$ aufstellte. Da die Sättigungsgrenze für die Wolframverbindungen durch WX_3 gegeben und somit die oben erwähnte Formel eine abnorme ist, glaubte ich jene Einwir-

kung noch einmal untersuchen zu müssen. Bei Wiederholung des Versuches unter den von Riche angegebenen Umständen habe auch ich die von ihm beschriebene Substanz erhalten. Zwei sehr nahe übereinstimmende Jodbestimmungen ergaben mir 50,59 und 50,74 pC. J, was der Formel $W(C_2H_3)_2J$ gut entspricht, nach welcher sich 51,00 pC. J berechnen. Die Methylverbindungen des Wolframs ordnen sich also auch dem bei meinen früheren Untersuchungen dargelegten Sättigungsgesetz unter.

(Die Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Ueber die Sulfide der Alkoholradicale;

von *L. Carius.*

Von Sulfiden der Alkoholradicale sind bis jetzt fast allein die den einsäurigen Alkoholen correspondirenden besser bekannt. Die mehrsäurigen Oxyalkoholen entsprechenden Schwefelverbindungen versprechen indessen ein reiches Feld für chemische Untersuchungen. Auch hier wird man ein jedes Atom Sauerstoff der Oxyverbindung durch 1 Atom Schwefel ersetzen können, und so bei ein-, zwei- oder dreisäurigen Alkoholen folgende Reihen von alkoholartigen Körpern erhalten.

Einsäuriger Alkohol :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_3H_7'}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{S}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_3H_7'}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right..$$

Zweisäuriger Alkohol :

$$\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_3H_6''}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{S}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_3H_6''}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}\mathrm{S}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_3H_6}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right..$$

Dreisäuriger Alkohol :

$$\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}\Theta\\ S\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}S\\ S\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right..$$

Die Nomenclatur dieser verschiedenen Körper ergiebt sich von selbst; wir haben ein Propylenmono- und Propylendisulfhydrat u. s. w. — Die Methoden, nach denen die Oxysulfhydrate zunächst der zweiäquivalentigen Alkoholradicale dargestellt werden können, werden ohne Zweifel sein : 1. Directe Vereinigung des freien Oxydes mit Schwefelwasserstoff; 2. Umsetzung eines Oxychlorürs mit Kaliumsulfhydrat; nach folgenden Gleichungen :

$$1. \quad \Theta\overset{\prime\prime}{C_2H_4} + SH_2 = \begin{matrix}\Theta\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right..$$

$$2. \quad \begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\ H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\Theta\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right. + ClK.$$

Die Oxysulfüre der dreiäquivalentigen Alkoholradicale lassen sich leicht erhalten durch Einwirkung eines Oxychlorüres auf Kaliumsulfhydrat :

$$\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\ H_2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right. + ClK.$$

$$\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left(S\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right.\right)_2 = \begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right. + (ClK)_2.$$

Das Glycerinmonosulfhydrat und das Glycerindisulfhydrat sind von mir in Gemeinschaft mit Herrn Ferrein aus Moskau dargestellt; die Untersuchung derselben, sowie anderer ähnlicher Körper wird von mir fortgesetzt.

Monochlorhydrin, $\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_2\end{matrix}\right.$, wirkt auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung besonders rasch beim Erwärmen ein, es scheidet sich Chlorkalium ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit läfst nach Abdestilliren des Alkohols fast reines Glycerinmonosulfhydrat zurück; letzteres wird mit einer gesättigten Chlornatriumlösung und darauf mit wenig Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. — In derselben Weise stellt

man Glycerindisulfhydrat dar, unter Anwendung von Dichlorhydrin, $\left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl_2\end{matrix}\right\} \begin{matrix}C_3H_5 \\ H\end{matrix}$. Das zu diesem Zweck benutzte Dichlorhydrin haben wir aus Glycerin und Halbchlorschwefel dargestellt, und können diese Methode der Darstellung als die bei weitem beste bezeichnen; man setzt Halbchlorschwefel zu dem in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr enthaltenen Glycerin in kleinen Portionen, während man durch ein Wasserbad erhitzt und oft umschüttelt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet *); man läfst erkalten und giefst die Flüssigkeit von dem bis zum andern Tage gewöhnlich fest gewordenen Schwefel ab; die Flüssigkeit liefert durch Waschen mit Wasser und wenig kohlensaurem Natron, Trocknen und Destilliren mit eingesenktem Thermometer **) reines Dichlorhydrin. Die Eigenschaften des letzteren stimmen mit denen, wie sie Berthelot für das in anderer Weise dargestellte angiebt, ungefähr überein, nur haben wir nie beobachtet, dafs Dichlorhydrin mit Wasser Emulsion bilde; die Analyse hat die Reinheit unseres Dichlorhydrins sichergestellt. — Erwärmt man Dichlorhydrin mit 2 Mol. Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung zum Sieden des Alkohols, so findet fast plötzlich die Ausscheidung des Chlorkaliums unter starkem Aufwallen der Flüssigkeit statt. Die nach dem Erkalten abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade der Destillation unterworfen, der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser gewa-

---

*) Es entweichen unter Aufschäumen Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure.

**) Bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Glycerin scheint sich anfangs immer, besonders aber bei wasserhaltigem Glycerin, Monochlorhydrin zu bilden, wefshalb man bei ungenügendem Zusatz von Halbchlorschwefel einen über 178^0 siedenden, Monochlorhydrin enthaltenden Antheil erhält. Ueber die physikalischen Eigenschaften der Chlorhydrine werden später noch nähere Angaben folgen.

schen, und bei gelinder Wärme oder unter der Luftpumpe getrocknet.

Glycerinmonosulfhydrat und Glycerindisulfhydrat sind beide ölige Flüssigkeiten von schwachem mercaptanähnlichem Geruche; sie sind in Wasser ziemlich löslich und werden durch Chlornatrium aus diesen Lösungen abgeschieden; sie lassen sich nicht unzersetzt destilliren.

Die Sulfhydrate einäquivalentiger Alkoholradicale liefern in Berührung mit Oxyden und Salzen von Quecksilber oder Blei u. s. w. Sulfoalkoholate, in denen das eine Atom vertretbaren Wasserstoffes, welches der einsäurige Alkohol enthält, durch Metall vertreten ist, während dieses Wasserstoffatom bei Oxyalkoholen der Reihe der Fettkörper in ähnlicher Weise nicht vertretbar ist. Dieses Verhalten scheint mir mit grofser Wahrscheinlichkeit anzudeuten, dafs bei den Sulfoalkoholen mehräquivalentiger Alkoholradicale die Vertretbarkeit des Wasserstoffes durch Einwirkung von Metalloxyden abhängig ist von ihrem Schwefelgehalte; so dafs also Aethylenmonosulfhydrat $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H_2\end{matrix}$ und Glycerinmonosulfhydrat $\left.\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\ H_3\end{matrix}$ beide nur 1 At. Wasserstoff, Glycerindisulfhydrat, $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\ H_3\end{matrix}$, und Aethylendisulfhydrat, $S_2\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right.$, beide 2 At. Wasserstoff, und endlich Glycerintrisulfhydrat 3 At. Wasserstoff durch Behandlung mit Metalloxyden vertreten lassen; während der bei den Oxysulfoalkoholen in dieser Weise nicht vertretbare Wasserstoff erst durch Metalle wie Kalium bei directer Einwirkung ersetzt wird.

Diese Vermuthung wird bestätigt durch die allerdings noch unvollendete Untersuchung der Metallverbindungen des Glycerindisulfhydrates; über diese führe ich hier nur an, dafs

Quecksilberoxyd auf Glycerindisulfhydrat einwirkt unter Bildung einer weifsen, zerreiblichen Substanz, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, und daher von etwa unverändertem Quecksilberoxyde gar nicht befreit werden kann; die Analyse ergab 70,2 pC. Quecksilber, während die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\ Hg_2H\end{matrix}$ nur 68,96 pC. verlangt, eine Abweichung, welche indessen keinen Zweifel über die Richtigkeit der obigen Formel veranlafst.

Die Sulfhydrate einäquivalentiger Alkoholradicale liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure einbasische saure Aether der schwefligen Säure, welche auch bei der Oxydation anderer Schwefelverbindungen, z. B. der sulfocyansauren Aether entstehen; die einfachste Bildung derselben ist aber aus den Mercaptanen, wo man sich eine einfache Aufnahme von 3 At. Sauerstoff denken kann :

$$S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_5,\ H.\end{matrix}\right.$$

Die Disulfosäuren von Buckton und Hofmann sind, wenn man sie als Aether der schwefligen Säure betrachtet, in ihrer Zusammensetzung der äthylschwefligen Säure u. s. w. völlig analog, der sie auch hinsichtlich ihrer grofsen Beständigkeit gegenüber den sauren Aethern der Schwefelsäure gleichen. Ferner hat Buff schon gezeigt, dafs sulfocyansaures Aethylen bei der Oxydation mit Salpetersäure Disulfätholsäure liefert; Aethylendisulfhydrat wird ohne Zweifel ebenfalls Disulfätholsäure geben, aber nach einer einfacheren Reaction :

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_2\overset{''}{H}_4\\ H_2\end{matrix}\right. + \Theta_6 = \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ S\Theta\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right. .$$

Ich glaube aus diesen Thatsachen den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs alle Sulfoalkohole oder Oxysulfoalkohole bei

der Oxydation in wässerigen Flüssigkeiten auf jedes Atom Schwefel, welches sie im Molecul enthalten, 3 At. Sauerstoff aufnehmen, und so einfach die sauren Aether der schwefligen Säure liefern. Diese letzteren sind einbasische Säuren, wenn das Alkoholradical einäquivalentig und so auch nur 1 Atom Schwefel im Molecul des Mercaptans vorhanden ist; sie sind zweibasische Säuren, wenn das Alkoholradical zweiäquivalentig ist und 2 Atome Schwefel vorhanden waren u. s. w. Das noch nicht dargestellte Glycerintrisulfhydrat mufs daher eine dreibasiche Säure liefern :

$$S_3\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right. + \Theta_9 = \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ S\Theta\\ S\Theta\\ C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right. .$$

Die Oxysulfoalkohole enthalten weniger Schwefel als der Sulfoalkohol des mehräquivalentigen Radicales; sie nehmen daher bei der Oxydation im Verhältnifs weniger Sauerstoff auf und müssen Säuren bilden, die ärmer an dem Radical der schwefligen Säure sind. Diese Säuren enthalten dieselbe Anzahl vertretbare Wasserstoffatome, wie die aus dem Sulfoalkohol entstandene und wie der Alkohol selbst, welche aber hinsichtlich ihrer Vertretbarkeit durch Metalle ähnliche Verschiedenheiten zeigen werden, wie der Wasserstoff der Milchsäuren; es wird hier ohne Zweifel die Anzahl der leicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome durch den Gehalt der Säure an der Gruppe $S\Theta$ (oder des Alkohols an Schwefel) bedingt und die Basicität einer Säure mit mehräquivalentigem Alkoholradicale wird durch den Eintritt von je $S\Theta$ um eine Einheit erhöht.

Die Isäthionsäure ist ohne Zweifel ein hierher gehöriger Aether, und wird durch Oxydation von Aethylenmonosulfhydrat erhalten werden :

$$\begin{matrix}\Theta\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_4\\ (H)H\end{matrix}\right. .$$

Das Glycerinmonosulfhydrat sowie das Glycerindisulfhydrat müssen Säuren mit dreiäquivalentigem Alkoholradicale, aber nur ein- und zweibasische Säuren bilden von der Formel:

$$\begin{array}{l} \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \end{array}\left\{\begin{array}{l} S\Theta \\ C_3H_5''' \\ (H_2)H \end{array}\right. , \quad \begin{array}{l} \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \end{array}\left\{\begin{array}{l} S\Theta \\ S\Theta \\ C_3H_5 \\ (H)H_2 \end{array}\right. .$$

Der von Herrn Ferrein und mir angestellte Versuch hat diese letztere Voraussetzung noch nicht bestätigt; wir behandelten Glycerindisulfhydrat im Wasserbade mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, wobei ziemlich starke Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe eintritt; beim Verdampfen der Lösung krystallisirte Oxalsäure, und durch Neutralisation der noch salpetersäurehaltigen Lösung mit kohlensaurem Baryt wurde neben oxalsaurem viel schwefelsaurer Baryt und kleine Mengen eines auch in Alkohol löslichen organischen Barytsalzes erhalten. Die Oxydation war also wohl zu energisch gewesen; der Versuch wird wiederholt.

Ueber Bereitung von ätherischem Bittermandelöl und Bittermandelwasser;

von *Michael Pettenkofer.*

In allen pharmaceutischen Lehrbüchern und in den Commentaren zu verschiedenen Pharmacopöen finden sich Klagen über die gegebenen Vorschriften zur Darstellung des Bittermandelwassers, über den wechselnden Gehalt des Präparates, und bei der Darstellung des ätherischen Bittermandelöls über grofsen Wechsel der Ausbeute.

Es wird die Verschiedenheit vielerlei Ursachen zugeschrieben, aber die wesentlichste, nämlich die Zerstörung des Fermentes Emulsin durch das kochende Wasser, findet sich gar nicht oder nebenhin erwähnt, und es ist bei keiner Bereitungsvorschrift darauf die gehörige Rücksicht genommen.

Man behandelt die gestofsenen bitteren Mandeln gerade so, als wäre das darin enthaltene Amygdalin vollständig blofsgelegt, oder gehe augenblicklich, sowie die Mandeln mit Wasser benetzt sind, in Lösung, und werde dann augenblicklich von dem Emulsin in Bittermandelöl und Blausäure zerlegt.

In Buchner's neuem Repertorium für Pharmacie Bd. X, Seite 337 erschienen vor einiger Zeit von mir Beiträge zur Darstellung des ätherischen Bittermandelöls und eines gleichmäfsigen Bittermandelwassers, aus denen ein Auszug der wesentlichsten Beobachtungen in möglichster Kürze hier folgt.

Eine Parthie bittere Mandeln (25 Pfund bayr. Gew.) wurde gestofsen und in erwärmter Presse ausgeprefst. Die Prefskuchen wurden auf ätherisches Bittermandelöl verarbeitet.

Ich erhielt bei der Wiederholung aus ein und derselben Quantität, jedesmal 48 Unzen, der gestofsenen Prefskuchen auffällig verschiedene Ausbeuten. Bei der ersten Destillation und den darauf folgenden Cohobationen des erhaltenen Bittermandelwassers erhielt ich $5^1/_2$ Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

Bei der Wiederholung mit derselben Quantität und Qualität bitterer Mandelprefskuchen erhielt ich blofs $2^1/_2$ Drachmen Bittermandelöl.

Die Ursache dieses auffallenden Unterschiedes der Ausbeute war nur die Zeitdauer der Einwirkung des Wassers auf die gestofsenen Mandeln; denn bei der ersten Destillation wurden die 48 Unzen gestofsener Mandelkuchen mit Wasser zwölf Stunden lang macerirt, und es folgte hierauf die De-

stillation des Bittermandelwassers durch Dampfeinleitung. Im zweiten Versuche wurden die 48 Unzen gestofsener Mandelkuchen mit Wasser angerührt und sogleich der Destillation unterworfen. Es unterblieb die Maceration des Mandelbreies. Ein starker Dampfstrom erhitzte den Brei sehr rasch und die Destillation begann sehr bald. Das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin hatte im ersteren Falle Zeit, durch längere Einwirkung des Wassers in Lösung zu gehen, und wurde durch das Emulsin zerlegt. Im zweiten Falle waren die Mandeln nur kurze Zeit mit dem Wasser in Berührung, und es trat rasch durch eingeleiteten Wasserdampf im Breie die Siedehitze des Wassers ein. Kochendes Wasser verändert das Emulsin in der Art, dafs es nicht mehr auf das Amygdalin zersetzend einwirkt, wie überhaupt fast jedes Ferment bei der Siedehitze des Wassers zersetzt wird. Es war also im zweiten Versuche weniger Amygdalin zersetzt worden, und es mufste sich das übrige Amygdalin unzersetzt in dem rückständigen Breie noch vorfinden. Es verrieth sich auch deutlich durch den rein bitteren Geschmack. Es wurde nun dem Breie eine Emulsion von süfsen Nadeln zugesetzt, und es entwickelte sich in kurzer Zeit in dem Breie, der vor dem Versetzen mit Emulsion keinen Geruch nach Bittermandelöl und Blausäure zeigte, dieser Geruch nun in auffallender Stärke. Der einige Zeit macerirte Brei wurde wiederholt destillirt und das erhaltene Bittermandelöl betrug noch $3^1/_2$ Drachmen.

Es wurden mithin im ersten Versuche $5^1/_2$ Drachmen, im zweiten Versuche in zwei Operationen aus ein und derselben Quantität und Qualität $2^1/_2 + 3^1/_2 = 6$ Drachmen Bittermandelöl erhalten.

Man sieht hier, welch' wesentlichen Einflufs die Operation auf den Gehalt des Destillates ausübt. Es waren gleiche Quantitäten ein und derselben Mandelsorte unter gleichen

Umständen gestofsen und ausgeprefst. Es lieferte der erste Versuch $5^1/_2$ Drachmen Bittermandelöl, während der zweite nur $2^1/_2$ Drachmen geliefert hätte, wenn wie gewöhnlich der ausdestillirte Brei weggegossen worden wäre; so war aber das Amygdalin noch vorhanden, allein das Ferment zerstört, und es konnte durch Hinzugabe von neuem Emulsin das gelöste Amygdalin in dem erkalteten Breie wieder in Bittermandelöl und Blausäure zerlegt werden.

Trägt man gestofsene bittere Mandeln unter Umrühren in kochendes Wasser, so wird alles Emulsin zersetzt, während das Amygdalin in Lösung übergeht. Man kann die Flüssigkeit von den ausgekochten Mandeln abcoliren, und das in der erkalteten Flüssigkeit enthaltene Amygdalin durch Hinzugabe von wenigem unverändertem Emulsin in Bittermandelöl und Blausäure zerlegen. Das Amygdalin ist in allen Theilen des weifsen Kernes der bitteren Mandeln enthalten, es wird nur durch länger andauernde Einwirkung des Wassers aus der Zellensubstanz in Lösung gebracht und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur durch das sich gleichzeitig lösende Emulsin alsbald in Bittermandelöl und Blausäure zerlegt.

Bringt man ganze bittere Mandeln in kochendes Wasser, und läfst sie einige Zeit darin liegen, so haben sie den eigenthümlichen scharfen Geschmack, den die bitteren Mandeln beim Kauen entwickeln, verloren; sie schmecken aber jetzt rein bitter, und der eigenthümliche Geruch und Geschmack nach Bittermandelöl tritt erst dann wieder auf, wenn man sie mit einem Stückchen einer ungekochten süfsen Mandel kaut.

Ganze bittere Mandeln kann man 24 bis 48 Stunden lang unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur liegen lassen, sie schälen und wieder trocknen, ohne dafs dabei eine merkliche Umsetzung selbst einer nur äufserst geringen Menge Amygdalins stattfindet. Die so geschälten getrockneten bitteren Mandeln entwickeln erst dann den Geruch und Geschmack

nach Bittermandelöl, wenn sie zerrieben mit Wasser befeuchtet werden. Es mufs also die Textur der Mandeln zerrissen werden, damit das blofsgelegte Amygdalin in Lösung gebracht und durch das Emulsin zersetzt werden kann. Liegen aber ganze geschälte bittere Mandeln mehrere Tage unter Wasser, so geht zwar langsam, aber doch nach und nach die Umsetzung des Amygdalins vor sich, indem das Wasser die Zellensubstanz durchdringt und so Amygdalin und Emulsin in Lösung bringt. Heifses Wasser erweicht natürlich die Mandelsubstanz eher als kaltes, und man kann auch aus gröblich gestofsenen bitteren Mandeln mit kochendem Wasser in kurzer Zeit alles Amygdalin ausziehen, während mit kaltem Wasser viel längere Zeit erforderlich ist.

Um alles in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin behufs der Darstellung von Bittermandelöl und Bittermandelwasser der zersetzenden Einwirkung des Emulsins aufzuschliefsen, ist nachfolgende Operationsweise die zweckmäfsigste.

Man zerstöfst bittere Mandeln zu gröblichem Pulver, prefst sie so stark als möglich unter Mithülfe von gelinder Wärme aus, zerstöfst die Prefskuchen und trägt 12 Theile des erhaltenen gröblichen Pulvers in 100 bis 120 Theile kochendes Wasser unter Umrühren ein, läfst den Brei noch 15 bis 30 Minuten lang bei der Siedehitze des Wassers stehen, und setzt ihn dann bei Seite. Dem erkalteten Breie mischt man 1 Theil zurückgehaltenes Bittermandelpulver mit 6 bis 7 Theilen Wasser angerührt hinzu und läfst das Gemisch zwölf Stunden lang maceriren. Hierauf wird der Brei einer nicht zu raschen Destillation unterworfen. Bei dieser Operationsweise findet sich im Destillate alles Bittermandelöl und alle Blausäure, die aus dem Amygdalin, das in den bitteren Mandeln enthalten war, entstanden ist. Im rückständigen Breie selbst ist keine Spur mehr von unzersetztem Amygdalin vorhanden, während bei blofser Destillation der zerstofsenen und

gepreſsten bitteren Mandeln ohne vorhergegangene längere Maceration nach Umständen eine gröſsere oder geringere Menge Amygdalin sich der Zersetzung durch das Emulsin entzieht, indem das kochende Wasser das Emulsin zum Gerinnen bringt, ehe das Amygdalin aus der Zellensubstanz befreit ist. Es findet sich dann gelöst im rückständigen Breie und kann nach dem Erkalten des Breies durch Hinzugabe von neuem unzersetztem Emulsin wieder zerlegt werden.

Hier folgen die verschiedenen Resultate, welche ich bei Darstellung von Bittermandelöl und Bittermandelwasser erhielt.

Darstellung von ätherischem Bittermandelöl. — Zu sämmtlichen Versuchen wurden die Preſskuchen von 30 Pfund bitteren Mandeln verwendet. Die Mandeln waren von ein und derselben Sorte und wurden warm an ein und demselben Tage gepreſst. Zu jedem einzelnen Versuche wurden 48 Unzen gehörig zerkleinerte Preſskuchen verwendet. Bei den drei ersten Versuchen wurden die Preſskuchen nach den bisher gegebenen Vorschriften verarbeitet, während bei den drei letzten die bisher bestehenden Vorschriften in der Art eine Abänderung erlitten, daſs der gröſste Theil der bitteren Mandelkleie in kochendes Wasser eingetragen und einige Zeit mit dem kochenden Wasser in Berührung gelassen, dann dem erkalteten Breie eine zurückgehaltene Quantität (12, 6 und 3 Unzen) bitterer Mandelkleie zugesetzt wurde.

I. 48 Unzen Preſskuchen sogleich ohne vorhergegangene Maceration destillirt, lieferten $3^1/_2$ Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

II. 48 Unzen derselben Preſskuchen nach vorhergegangener 12stündiger Maceration lieferten 5 Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

III. 48 Unzen der nämlichen Preſskuchen in einer verschlossenen Flasche mit Wasser an einem mäſsig warmen

Orte 48 Stunden lang stehen gelassen, lieferten $5^1/_2$ Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

IV. Von 48 Unzen Prefskuchen wurden 36 Unzen in kochendes Wasser eingetragen, und dem erkalteten Breie die zurückgehaltenen 12 Unzen Bittermandelkuchen mit kaltem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt hinzugesetzt und nach 12stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Destillat lieferte nach sechsmaliger Cohobation $6^1/_3$ Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

V. 48 Unzen derselben Prefskuchen lieferten, nachdem 42 Unzen davon in kochendes Wasser eingetragen und dem erkalteten Breie 6 Unzen ausgeprefstes Bittermandelpulver mit Wasser angerührt hinzugesetzt worden waren, bei der direct darauffolgenden Destillation 7 Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

VI. 48 Unzen der Prefskuchen gaben, nachdem 45 Unzen mit kochendem Wasser behandelt, und die zurückgehaltenen 3 Unzen dem erkalteten Breie hinzugefügt worden waren, bei der Destillation nach vorhergegangener 12stündiger Maceration wieder 7 Drachmen ätherisches Bittermandelöl.

In den drei ersten Versuchen ist die Ausbeute an Bittermandelöl sehr wechselnd, und mehrt sich mit der Dauer der Einwirkung des Wassers auf die Mandeln. In den letzten drei Versuchen ist die Ausbeute an Bittermandelöl erhöht, und in den letzten zweien nicht mehr schwankend, während im IV. Versuche eine um $^2/_3$ Drachmen geringere Ausbeute erzielt wurde, was davon herrührt, dafs von den 48 Unzen Prefskuchen 12 Unzen, das ist der vierte Theil, unausgekocht verwendet wurden.

Man ersieht auch aus den letzten drei Versuchen, dafs eine im Verhältnifs geringe Menge Emulsin hinreichend ist eine gröfsere Menge Amygdalin zu zersetzen, denn es zeigt sich bei Versuch V. und VI. kein Unterschied in der Aus-

beute an Bittermandelöl, obwohl bei ersterem 6 Unzen, bei letzterem nur 3 Unzen ungekochte Mandelkleie zur Zersetzung des Amygdalins von 48 Unzen bitterer Mandelkleie verwendet wurden. Die Zersetzung des Amygdalins durch das Emulsin geht, wenn ersteres bereits in Lösung gegangen ist, zwar nicht augenblicklich, aber doch in sehr kurzer Zeit von Statten, wenn auch wenig Emulsin vorhanden ist. In einem mit kochendem Wasser bereiteten Aufgufs von einer Unze bitterer Mandeln, der nach dem Erkalten mit einer Emulsion von drei Stück süfsen Mandeln versetzt wird, beginnt die Zersetzung des Amygdalins sehr bald, erfordert aber doch bis zur völligen Vollendung ungefähr 10 bis 15 Minuten Zeit. Vermehrt man die Hinzugabe des Emulsins in einem gleichen Aufgusse durch eine Emulsion von 10 Stück Mandeln, so erfordert die Zersetzung kaum um einige Minuten kürzere Zeit. Das Fortschreiten der Zersetzung läfst sich sehr genau an der Zunahme der Blausäure bemessen. Bei Mengen, wie ich sie für diesen Versuch angegeben habe, läfst sich schon nach 10 Minuten keine Vermehrung des Blausäuregehaltes mehr nachweisen.

Darstellung von Bittermandelwasser. — Um zu erfahren, ob durch die Behandlungsweise der Mandeln beim Pressen ein Unterschied im Gehalte des Bittermandelwassers stattfindet, wurden neun Versuche nach drei verschiedenen Behandlungsweisen mit je einem bayrischen Handelspfunde bitterer Mandeln gemacht. Zu den ersten drei Versuchen verwendete man die gestofsenen Mandeln ohne das fette Oel ausgeprefst zu haben, bei den folgenden dreien waren sie kalt, und bei den drei letzten warm ausgeprefst worden. Jede Parthie zu 3 Pfunden wurde in drei gleiche Theile getheilt, ein Theil mit Wasser angerührt und sogleich der Destillation unterworfen; der zweite Theil wurde mit Wasser angerührt und 12 Stunden lang macerirt; der dritte Theil wurde bis auf

ungefähr den zwölften Theil ausgekocht, dann dem erkalteten Breie der zurückgehaltene zwölfte Theil hinzugesetzt und 12 Stunden lang macerirt. Bei jedem Versuche betrug das destillirte Bittermandelwasser genau 54 Unzen. Je 1500 Grane der erhaltenen Destillate nach Prof. v. Liebig's Methode auf den Cyangehalt geprüft erforderten nachfolgende Grane der titrirten Silberlösung.

	Gleich destillirt	Macerirt	Ausgekocht und macerirt
Nicht ausgeprefste bittere Mandeln	340	372	384
Kalt „ „ „	350	378	392
Warm „ „ „	366	386	405

Das Bittermandelwasser blieb im Gehalte an Blausäure bei den nicht ausgeprefsten bitteren Mandeln am weitesten zurück, weil das fette Oel der Mandeln das Eindringen des Wassers erschwerte, und die Zellensubstanz der Mandeln weniger zerrissen war als bei den ausgeprefsten Mandeln. Jedenfalls zeigt sich deutlich, dafs durch erwärmtes Pressen kein verminderter Gehalt erzielt wurde, folglich eine Zersetzung des Amygdalins durch das Emulsin beim Erwärmen lufttrockener Mandeln nicht stattfindet, es müfsten nur die Mandeln sehr feucht sein, oder absichtlich mit Wasser befeuchtet, oder eine zu hohe Temperatur angewendet werden.

Mit drei aus verschiedenen Quellen bezogenen bitteren Mandeln wurde aus gleicher Quantität eine gleiche Menge Bittermandelwasser auf diese Weise destillirt; die gröblich gestofsenen erwärmten Mandeln wurden in erwärmter Presse stark ausgeprefst, die ungefähr jedesmal 24 Unzen betragenden Prefskuchen gestofsen, bis auf 2 Unzen, der zwölfte Theil der Prefskuchen jeder einzelnen Sorte in kochendes Wasser eingetragen, und dem erkalteten Breie wurden dann die zurückgehaltenen 2 Unzen Mandeln, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, hinzugesetzt, dann bis zur Destillation zwölf Stunden lang stehen gelassen.

Es enthielten :

500 Grm. Wasser aus der Sorte	I.	1,18 Grm.
500 „ „ „ „ „	II.	1,05 Grm.
500 „ „ „ „ „	III.	1,08 Grm.

wasserfreie Blausäure.

Dabei ist zu erwähnen, dafs während des Erwärmens beim Pressen die Sorte I. 1,38 pC., die Sorte II. 5,55 pC. und die Sorte III. 4,16 pC. Wasser verloren hatte.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist, dafs das Bittermandelöl, welches aus längere Zeit macerirtem Breie erhalten wird, farblos ist, während man das Bittermandelöl gelb bis gelbbraun gefärbt erhält, wenn die Mandeln mit Wasser angerührt und sogleich, ohne längere Zeit macerirt worden zu sein, destillirt werden, obwohl die wässerigen Destillate, aus denen dann durch Cohobation das Bittermandelöl gewonnen wird, völlig farblos sind.

Eben so trübt sich das aus nicht macerirtem Mandelbreie erhaltene farblose destillirte Wasser sehr bald, unter Ausscheidung eines gelben flockigen Niederschlags, während bei Wasser aus macerirtem Mandelbreie die Trübung viel später eintritt. Man kann aber die Trübung des Bittermandelwassers sehr leicht verhindern, wenn man auf 4 Unzen Bittermandelwasser einen Tropfen officinelle verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt. In einer Probe, die bereits sechs Monate lang dem Lichte in einem verkorkten ungefärbten Glase ausgesetzt ist, zeigt sich noch keine Spur einer Trübung, während eine gleiche Quantität des nämlichen Bittermandelwassers ohne Säurezusatz, denselben Verhältnissen ausgesetzt, bereits einen nicht unbedeutenden gelben Bodensatz abgesetzt hat. Der Cyangehalt ist aber bei beiden Proben noch vollständig gleich.

Bittermandelwasser aus macerirtem Breie reagirt schwach sauer, während bei Bittermandelwasser aus nicht macerirtem Breie keine saure Reaction bemerkt werden kann.

Ueber einige Xanthinsäureverbindungen;

von *H. Hlasiwetz.*

Die Xanthinsäure hat die Fähigkeit, mit einigen Metallen ausgezeichnet schön krystallisirte Verbindungen einzugehen. Man erhält sie durch Zersetzung xanthinsaurer Alkalien mit den Chloriden der betreffenden Metalle bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkohlenstoff, in dem sie alle löslich sind, und aus welchem Lösungsmittel sie beim freiwilligen Verdunsten anschiefsen.

Sie characterisiren die Xanthinsäure so wesentlich, dafs ich um defswillen Veranlassung nehme, sie kurz zu beschreiben.

Zur Darstellung eignet sich am besten eine Lösung von Natriumalkoholat in viel Schwefelkohlenstoff.

Feste Chloride, wie die des Chroms, Nickels, Kobalts, Eisens, Wismuths, Quecksilbers, werden mit einer solchen bis zur Vollendung der Reaction bei vorgelegter Condensationsvorrichtung gekocht. Die flüssigen Chloride des Zinns, Arsens, Antimons läfst man, etwa mit dem Dreifachen Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch einen Tropfapparat einfliefsen. — Bei dem letzteren verläuft die Reaction oft sehr stürmisch und mufs durch Abkühlen des Gefäfses gemäfsigt werden.

Das ausgeschiedene Chlornatrium, welches namentlich bei den letztgenannten Chloriden so fein suspendirt ist, dafs es

fast gallertig erscheint, wird durch feine Leinwand abgepreſst, die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen, die erhaltene Krystallmasse neuerdings mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

Ein nochmaliges Umkrystallisiren liefert die Verbindungen ganz rein, die zuletzt, um Spuren anhaftender Mutterlauge zu entfernen, noch schnell mit kaltem Aether abgewaschen wurden.

Ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist verschieden groſs. Die des Arsens, Antimons, Eisens lösen sich schon in der Kälte beträchtlich, jene des Nickels, Kobalts, Chroms beim Erwärmen; längeres Kochen bedürfen die Verbindungen des Zinns und Quecksilbers, und diese krystallisiren am schnellsten.

Sie lösen sich auch in Aether und absolutem Alkohol; die letzteren Lösungen aber zersetzen sich meistens sehr bald.

Die Analysen sind von den Herren Dr. v. Gilm und P. Mössmer ausgeführt. Die Schwefelbestimmungen wurden nach dem Verfahren von Carius gemacht; die Bestimmung der Metalle geschah nach den gewöhnlichen Methoden, nachdem durch Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure oder Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° eine völlige Zersetzung erzielt war. Bei einigen genügte es, sie für sich oder im Wasserstoffstrom zu glühen; Operationen, die, um durch das Spritzen während des Schmelzens keinen Verlust zu erleiden, in Kugelröhren vorgenommen wurden. Bei den Verbrennungen wurden die in der letzten Zeit bei schwefelhaltigen Körpern gemachten Erfahrungen berücksichtigt.

Xanthinsaures Arsen. — Fast farblose, geruchlose, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche, dicke monoklinometrische Tafeln, die leicht ¼ Zoll Durchmesser und darüber erreichen.

Die Krystalle sind meistens einzelne, prächtig ausgebildete Individuen. Sie schmelzen leicht, erstarren krystallinisch, verbrennen mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In offenen Röhren erhitzt hinterbleibt Schwefelarsen.

Kalte Salzsäure ist ohne Einwirkung. Beim Erwärmen damit schmilzt die Verbindung ohne sichtbare Veränderung. In Röhren mit der Säure auf 130⁰ erhitzt scheidet sich ein Theil des Arsens als Schwefelarsen aus, und die Flüssigkeit erhält einen knoblauchartigen Geruch.

Salpetersäure zersetzt die Krystalle schon in der Kälte ziemlich schnell.

Schreibt man die Formel der Xanthinsäure $\left.\begin{matrix}\overset{''}{CO} \\ H.C_2H_5\end{matrix}\right\} S_2$ so ist die Reaction zwischen dem Natronsalz und Arsenchlorid

$$= \left.\begin{matrix}As \\ Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}CO \\ Na.C_2H_5\end{matrix}\right\} S_2\right) = 3\left.\begin{matrix}Na \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}3(CO) \\ As.3(C_2H_5)\end{matrix}\right\} S_6.$$

Die Analysen bestätigen die Formel $C_9H_{15}AsO_3S_6$ für die Arsenverbindung.

0,3446 Grm. Substanz gaben 0,318 Kohlensäure u. 0,1185 Wasser.
0,326 „ „ „ 1,0452 schwefelsauren Baryt.
0,3114 „ „ „ 0,0878 Schwefelarsen.

	berechnet		gefunden
C_9	108	24,65	25,16
H_{15}	15	3,42	3,82
S_6	192	43,83	43,86
As	75	17,12	17,19
O_3	48	10,98	—
	438	100,00.	

Xanthinsaures Antimon. — Zur Darstellung war Antimonsuperchlorid verwendet worden. Man erhielt sehr schöne, grofse, glänzende, citrongelbe, triklinometrische Krystalle. Gegen Lösungsmittel, Säuren und beim Erhitzen verhalten sie sich ähnlich der vorigen Verbindung. Bei langem Auf-

bewahren zersetzen sie sich allmälig unter Bildung von Schwefelantimon.

Die Analysen führen zur Formel $\left.\begin{matrix}3\,CO\\ Sb.3(C_2H_5)\end{matrix}\right\}S_6$, und es mufs daher der Entstehung des Salzes die Reduction des Antimonsuperchlorids zu Chlorid ($SbCl_3$) vorausgegangen sein.

0,3297 Grm. Substanz gaben 0,262 Kohlensäure u. 0,1014 Wasser.
0,256 „ „ „ 0,745 schwefelsauren Baryt.
0,300 „ „ „ 0,104 Schwefelantimon.

	berechnet		gefunden
C_9	108	22,36	22,33
H_{15}	15	3,10	3,41
S_6	192	39,75	39,91
Sb	120	24,82	24,76
O_3	48	9,97	—
	483	100,00.	

Xanthinsaures Wismuth. — Zerriebenes Wismuthchlorid giebt mit einer Lösung von xanthinsaurem Alkali in Schwefelkohlenstoff gekocht eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche nach der angegebenen Behandlung goldgelbe starkglänzende Blättchen und Tafeln liefert.

Ihre Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix}3\,CO\\ Bi\,.\,3\,(C_2H_5)\end{matrix}\right\}S_6.$$

0,3069 Grm. Substanz gaben 0,1999 Kohlensäure u. 0,0805 Wasser.
0,311 „ „ „ 0,7588 schwefelsauren Baryt.
0,302 „ „ „ 0,123 Wismuthoxyd.

	berechnet		gefunden
C_9	108	18,75	17,77
H_{15}	15	2,60	2,94
S_6	192	33,33	33,48
Bi	213	36,97	36,51
O_3	48	8,35	—
	576	100,00.	

Xanthinsaures Zinn. — Xanthogensaures Zinnoxydul ist nach Zeise der gelbe Niederschlag, den Zinnchlorür in Lö-

sungen von xanthogensaurem Kali hervorbringt. Ich habe zur Darstellung Zinnchlorid mit Schwefelkohlenstoff verdünnt angewendet, und erhielt die Verbindung in Form kleiner, harter, triklinometrischer, demantglänzender gelber Krystalle, schwieriger in Schwefelkohlenstoff löslich als die bisher beschriebenen Salze.

Die gefundene Formel = $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \mathrm{Sn}\,.\,\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}$ zeigt, dafs so wie beim Antimon das angewandte Chlorid zu Chlorür reducirt wurde.

0,355 Grm. Substanz gaben 0,259 Kohlensäure u. 0,089 Wasser.
0,350 „ „ „ 0,920 schwefelsauren Baryt.
0,301 „ „ „ 0,124 Zinnoxyd.

	berechnet		gefunden
C_3	36	20,11	19,89
H_5	5	2,79	2,78
S_2	64	35,75	36,02
Sn	58	32,40	32,28
O	16	8,95	—
	179	100,00.	

Xanthinsaures Quecksilber. — Zeise erhielt dieses Salz durch Fällung der wässerigen Lösung des xanthinsauren Kali's mit Chlor- oder Cyanquecksilber als weifsen sandigen Niederschlag, der nicht analysirt wurde. In der Weise wie die vorigen Verbindungen mittelst Sublimat und xanthinsauren Alkali's bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff dargestellt, erscheint es atlasglänzend, schuppig-krystallinisch.

Es hat die Formel : $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \mathrm{Hg}\,.\,\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}$.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,1772 Kohlensäure u. 0,0712 Wasser.
0,205 „ „ „ 0,422 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_3	36	16,29	15,84
H_5	5	2,26	2,59
S_2	64	28,96	28,23
Hg	100	45,24	—
O	16	7,25	—
	221	100,00.	

Xanthinsaures Eisen. — Die Zersetzung von sublimirtem Eisenchlorid, welches in eine Lösung von Natriumalkoholat in Schwefelkohlenstoff eingetragen wird, erfolgt schnell unter intensiver Färbung der Flüssigkeit, die endlich ganz undurchsichtig braunschwarz wird. Als neue Chloridmengen nicht mehr erheblich reagirten, wurde abfiltrirt, mit warmem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen, nach dem Verdunsten wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst und umkrystallisirt.

Die Verbindung übertrifft an äufserer Schönheit und Krystallisationsfähigkeit fast alle anderen. Die Krystalle sind nur selten verwachsen, meistens äufserst regelmäfsig ausgebildete Individuen des monoklinometrischen Systems, mehr als erbsengrofs, schwarz und glänzend.

Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff ist dunkelbraunschwarz; sie tingiren noch in kleinster Menge sehr stark.

Bei längerem Aufbewahren zersetzen sie sich etwas; an den Kanten scheidet sich Eisenoxyd aus.

Salpetersäure zersetzt sie leicht, kalte Salzsäure erst nach einiger Zeit, heifse sogleich.

Sie entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix} 3\,CO \\ Fe_2 . 3\,(C_2H_5) \end{matrix}\right\} S_6$.

0,352 Grm. Substanz gaben 0,834 Kohlensäure u. 0,122 Wasser.
0,332 „ „ „ 0,111 schwefelsauren Baryt.
0,520 „ „ „ 0,100 Eisenoxyd.

	berechnet		gefunden
C_9	108	25,77	25,87
H_{15}	15	3,58	3,85
S_6	192	45,82	45,85
Fe_2	56	13,36	13,46
O_3	48	11,47	—
	419	100,00.	

Xanthinsaures Chrom. — Das violette Chromchlorid zersetzt sich mit xanthinsaurem Alkali viel träger als das Eisen-

chlorid. Die Zersetzung wird durch Kochen zu Ende geführt; die Flüssigkeit ist dann dunkelblau.

Die Verbindung krystallisirt gut; die Krystalle, wenn gleich viel kleiner als die der Eisenverbindung, sind dunkelblau und glänzend und geben mit Schwefelkohlenstoff eine prächtig violblaue Lösung.

Ihre Zusammensetzung entspricht dem Eisensalz. Sie ist $= \left.\begin{matrix} 3\,CO \\ Cr_2 . 3\,(C_2H_5) \end{matrix}\right\} S_6$.

0,302 Grm. Substanz gaben 0,283 Kohlensäure u. 0,1095 Wasser.
0,3155 " " " 1,0661 schwefelsauren Baryt.
0,3658 " " " 0,067 Chromoxyd.

	berechnet		gefunden
C_9	108	25,99	25,55
H_{15}	15	3,61	4,02
S_6	192	46,22	46,37
Cr_2	52,4	12,61	12,85
O_3	48	11,57	—
	415,4	100,00.	

Xanthinsaures Kobalt. — Die Flüssigkeit von der Zersetzung des trockenen Kobaltchlorürs mit xanthinsaurem Natron und Schwefelkohlenstoff ist schwarzgrün, und liefert wohlausgebildete, ziemlich grofse Krystalle von schwarzer Farbe, die sich in Schwefelkohlenstoff mit dunkelgrasgrüner Farbe lösen.

Die Analyse gab für die Formel $\left.\begin{matrix} CO \\ Co . C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2$ nur annähernde Zahlen; das angewandte Chlorür war nicht ganz rein gewesen.

0,328 Grm. Substanz gaben 0,304 Kohlensäure u. 0,107 Wasser.
0,300 " " " 0,980 schwefelsauren Baryt.
0,4974 " " " 0,100 Kobalt.

	berechnet		gefunden
C_3	36	23,84	25,30
H_5	5	3,31	3,58
S_2	64	42,38	44,70
Co	30	19,87	20,10
O	16	10,60	—
	151	100,00.	

Xanthinsaures Nickel. — Aus sublimirtem Nickelchlorid so dargestellt wie die vorigen. Die Zersetzung wird kochend beendigt. Die Farbe der Flüssigkeit ist dunkelgrüngelb. Die anschiefsenden Krystalle sind oft ½ Zoll lange monoklinometrische schwarze, stark glänzende, sehr schön ausgebildete Tafeln, manchen schwarzen Glimmern ähnlich. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff ist intensiv grüngelb. Sie lösen sich auch in Aether und können ohne Zersetzung daraus umkrystallisirt werden.

Ihre Formel ist $\left.\begin{matrix} CO \\ Ni\,.\,C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2$.

0,3679 Grm. Substanz gaben 0,3278 Kohlensäure u. 0,1214 Wasser
0,319 „ „ „ 0,0797 Nickeloxydul.
0,308 „ „ „ 0,970 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_3	36	24,00	24,30
H_5	5	3,33	3,66
S_2	64	42,66	43,19
Ni	29	19,33	19,57
O	16	10,68	—
	150	100,00.	

Eine krystallisirte Manganverbindung wurde nicht erhalten. Die aus der Reaction hervorgehende röthlichbraune Schwefelkohlenstofflösung trocknete zu einer amorphen Masse ein.

Mit den Chloriden des Phosphors ferner verläuft die Zersetzung anders, als mit denen des Antimons und Arsens. Es entstehen leicht die betreffenden Säuren des Phosphors.

Es wurde endlich versucht, aus Jodstickstoff eine den Arsen- und Antimonverbindungen entsprechende Stickstoffverbindung $\left.\begin{matrix}3\,CO\\ N\,.\,3\,(C_2H_5)\end{matrix}\right\}S_6$ zu erzielen, allein die Umsetzung, die von einer Ammoniakentwickelung begleitet ist, lieferte das bisulfokohlensaure Aethylpersulfuret oder Aethylbioxysulfocarbonat von Debus = $C_6H_{10}O_2S_4$, dasselbe Product also, welches mit freiem Jod in xanthinsauren Alkalien erhalten wird.

Die physikalischen Charactere der Verbindung waren ganz übereinstimmend und die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0,2939 Grm. Substanz gaben 0,320 Kohlensäure u. 0,120 Wasser.
0,2689 „ „ „ 1,0319 schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
C_6	29,8	29,7
H_{10}	4,1	4,5
S_4	52,9	52,5
O_2	13,2	—
	100,0.	

Bezüglich der Schreibweise der abgehandelten Verbindungen bedarf es kaum der Bemerkung, dafs, wenn man einen Unterschied macht zwischen Fe = 28 und fe = 18,6, oder $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}_2 = \overset{\prime}{fe}_3$ u. s. w., diefs nothwendig auch auf $\overset{\prime\prime\prime}{As} = \overset{\prime}{as}_3$, $\overset{\prime\prime\prime}{Sb} = \overset{\prime}{sb}_3$, $\overset{\prime\prime\prime}{Bi} = \overset{\prime}{bi}_3$ ausgedehnt werden müsse.

Nach dieser Auffassungsweise werden die untersuchten Verbindungen ausgedrückt sein durch die Formeln :

$$\left.\begin{matrix}CO\\ \overset{\prime}{as}\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ \overset{\prime}{fe}\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ Co\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\ \overset{\prime}{sb}\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ \overset{\prime}{cr}\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ Ni\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\ \overset{\prime}{bi}\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ Sn\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\ Hg\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

[illegible] Säure aus dem Milchzucker;

[illegible] und *H. Hlasiwetz.*

[illegible] Notiz hat der Eine von uns über [illegible] noch nicht bekannten Säure aus [illegible] *).

[illegible] einige Beziehungen derselben und [illegible] die sich aus den Analysen der Salze [illegible] Bariums, Calciums und Cadmiums, welche [illegible] krystallisirt zu erhalten sind, ableiten liefs.

[illegible] Einklang mit den Analysen der freien Säure, [illegible] vollkommen rein ist, gleichfalls krystallisirt.

[illegible] beschreiben zuvor nochmals das Verfahren der Dar- [illegible] Säure, wie es anfangs ausgeführt wurde. Es [illegible] Grm. Milchzucker mit 60 Grm. Brom (1 Aeq. : [illegible] Liter Wasser in Champagnerflaschen gebracht, [illegible] einem Caoutchoucstöpsel und Drahtverband ver- [illegible] und dann in kochendem Wasser so lange erhalten, [illegible] Brom verschwunden und Alles zu einer schwach [illegible] Flüssigkeit geworden war; manchmal war dieselbe [illegible] farblos.

Hierzu genügten in der Regel 5 bis 6 Stunden.

Bei vorsichtigem Oeffnen der Flaschen entwich mit Heftigkeit kohlensaures Gas und man nahm einen chloroformähnlichen Geruch wahr, bemerkte auch wohl, wenn in zugeschmolzenen Röhren operirt worden war, öfters die Bildung öliger Tropfen, einer gebromten ätherartigen Verbindung, die am Boden lagen.

*) Diese Annalen CXIX, 281.

In die etwas verdünnte Flüssigkeit wurde dann feuchtes Silberoxyd eingetragen, bis die saure Reaction verschwunden war. Die auf ein Filter gebrachte breiige Masse wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat, welches sich bald durch etwas reducirtes Silber färbt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt *).

Die entsilberte filtrirte Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme bis auf ein kleines Volumen eingedunstet und hierauf mit Weingeist so lange versetzt, als sie sich noch trübte. Dadurch wird eine gewisse Menge Kalk entfernt, der sich im käuflichen Milchzucker immer findet und der leicht die übrigen Präparate verunreinigt.

Nach dem Filtriren, Abdestilliren des Weingeists, Verdünnen und Verflüchtigen der letzten Antheile Weingeist durch Kochen wurde die heifse Flüssigkeit mit kohlensaurem Cadmiumoxyd bis zum Aufhören des Brausens abgesättigt. Die Flüssigkeit behält eine schwach saure Reaction.

Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt ziemlich schnell die Cadmiumverbindung in kleinen, zunächst meist krümlich verwachsenen Drusen.

Die Mutterlaugen liefern noch mehr des Salzes, das aus verdünnten Lösungen und bei langsamem Krystallisiren in schöneren und gröfseren Formen erhalten wird.

Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig und bedarf grofser Mengen siedendes zur völligen Lösung.

Um daraus die Säure durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, ist es nicht gerade nöthig, es in der erforderlichen grofsen Wassermenge zu lösen; die Zersetzung und Lösung

*) Wir haben, da wir in der Lage waren, über genügende Menge Silberoxyd verfügen zu können, fast immer die Zersetzung der gebromten Substanz in dieser Weise ausgeführt, überzeugten uns jedoch, dafs man auch Bleioxyd dazu benutzen kann.

Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker;

von *L. Barth* und *H. Hlasiwetz.*

In einer vorläufigen Notiz hat der Eine von uns über die Existenz einer bisher noch nicht bekannten Säure aus dem Milchzucker berichtet *).

Wir haben seitdem einige Beziehungen derselben und ihre Formel ermittelt, die sich aus den Analysen der Salze des Ammoniums, Natriums, Calciums und Cadmiums, welche gut und leicht krystallisirt zu erhalten sind, ableiten liefs.

Sie steht im Einklang mit den Analysen der freien Säure, die, wenn sie vollkommen rein ist, gleichfalls krystallisirt.

Wir beschreiben zuvor nochmals das Verfahren der Darstellung der Säure, wie es anfangs ausgeführt wurde. Es wurden je 30 Grm. Milchzucker mit 60 Grm. Brom (1 Aeq. : 4 Aeq.) und $^1/_2$ Liter Wasser in Champagnerflaschen gebracht, diese mit einem Caoutchoucstöpsel und Drahtverband verschlossen und dann in kochendem Wasser so lange erhalten, bis das Brom verschwunden und Alles zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit geworden war; manchmal war dieselbe völlig farblos.

Hierzu genügten in der Regel 5 bis 6 Stunden.

Bei vorsichtigem Oeffnen der Flaschen entwich mit Heftigkeit kohlensaures Gas und man nahm einen chloroformähnlichen Geruch wahr, bemerkte auch wohl, wenn in zugeschmolzenen Röhren operirt worden war, öfters die Bildung öliger Tropfen, einer gebromten ätherartigen Verbindung, die am Boden lagen.

---

*) Diese Annalen CXIX, 281.

In die etwas verdünnte Flüssigkeit wurde dann feuchtes Silberoxyd eingetragen, bis die saure Reaction verschwunden war. Die auf ein Filter gebrachte breiige Masse wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat, welches sich bald durch etwas reducirtes Silber färbt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt *).

Die entsilberte filtrirte Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme bis auf ein kleines Volumen eingedunstet und hierauf mit Weingeist so lange versetzt, als sie sich noch trübte. Dadurch wird eine gewisse Menge Kalk entfernt, der sich im käuflichen Milchzucker immer findet und der leicht die übrigen Präparate verunreinigt.

Nach dem Filtriren, Abdestilliren des Weingeists, Verdünnen und Verflüchtigen der letzten Antheile Weingeist durch Kochen wurde die heifse Flüssigkeit mit kohlensaurem Cadmiumoxyd bis zum Aufhören des Brausens abgesättigt. Die Flüssigkeit behält eine schwach saure Reaction.

Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt ziemlich schnell die Cadmiumverbindung in kleinen, zunächst meist krümlich verwachsenen Drusen.

Die Mutterlaugen liefern noch mehr des Salzes, das aus verdünnten Lösungen und bei langsamem Krystallisiren in schöneren und gröfseren Formen erhalten wird.

Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig und bedarf grofser Mengen siedendes zur völligen Lösung.

Um daraus die Säure durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, ist es nicht gerade nöthig, es in der erforderlichen grofsen Wassermenge zu lösen; die Zersetzung und Lösung

---

*) Wir haben, da wir in der Lage waren, über genügende Menge Silberoxyd verfügen zu können, fast immer die Zersetzung der gebromten Substanz in dieser Weise ausgeführt, überzeugten uns jedoch, dafs man auch Bleioxyd dazu benutzen kann.

erfolgt bald und vollständig, wenn man in einen dünnen Brei des Salzes, den man in einem Kolben im Kochen erhält, Schwefelwasserstoff leitet.

Die allmälig freiwerdende Säure löst dann den Rest des Salzes leicht auf.

Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft.

Ist sie bis zu einem dünnen Syrup concentrirt, so fangen nach einigen Tagen sich Gruppen von Krystallnädelchen zu bilden an und allmälig erstarrt das Ganze zu weicher Krystallmasse, die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet zerreiblich wird. Sie ist in hohem Grade hygroscopisch.

Die so erhaltene Säure hat folgende Eigenschaften. Sie ist von stark saurem angenehmem Geschmack, der aber beim Verdünnen mit Wasser sehr abnimmt. Sie löst sich auch in Alkohol beim Erwärmen; eine solche Lösung wird durch Aether flockig gefällt.

Im Wasserbade schmelzen die Krystalle zu einem Syrup, der, dieser Temperatur lange ausgesetzt, sich etwas färbt. Auf Platin erhitzt verbrennen sie mit dem Geruch des Zuckers unter Bildung einer aufgeblähten Kohle ohne Rückstand.

Die mit Ammoniak neutralisirte und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte Lösung liefert beim Erhitzen einen Silberspiegel. Sie reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung beim Erwärmen.

Die Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxyd, Aetzbaryt, Kalkwasser. Bleizuckerlösung, die mit Ammoniak versetzt ist, fällt sie vollständig als dicken weifsen Niederschlag.

Sie löst ähnlich der Weinsteinsäure den Niederschlag von Kupferoxydhydrat leicht auf.

Eisenchlorid läfst sie unverändert.

Sie dreht die Polarisationsebene.

Bei 11,137 Procentgehalt der Lösung und 72^{mm} Länge der Flüssigkeitssäule beobachteten wir eine Ablenkung von 2^0 nach links.

Die Analysen der 24 Stunden im Wasserbade getrockneten Substanz gaben Zahlen, aus denen sich die Formel

$$ C_6H_{10}O_6 $$

ableiten läfst. Zu jeder Analyse diente Substanz verschiedener Bereitung.

I.	0,434 Grm.	Substanz	gaben	0,6383	Kohlensäure	u. 0,232	Wasser.
II.	0,360	„	„	0,536	„	„ 0,190	„
III.	0,386	„	„	0,575	„	„ 0,205	„
IV.	0,3058	„	„	0,450	„	„ 0,159	„

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_6	72	40,45	40,11	40,60	40,62	40,14	40,37
H_{10}	10	5,61	5,93	5,86	5,90	5,77	5,85
O_6	96	53,94	—	—	—	—	—
	178	100,00.					

12 Stunden lang getrocknete Substanz gab C 38,2, H 6,02, ein Betrag, welcher der Formel $C_6H_{10}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ entspricht. Die Substanz war dieselbe, welche nach 24stündigem Trocknen die Zahlen III. ergeben hatte.

Durch das Trocknen der über Schwefelsäure unter der Luftpumpe gestandenen Substanz im Wasserbade waren 13,9 pC. Wasser entwichen, was ziemlich $1\frac{1}{2}$ Aeq. H_2O entspricht. Berechnet 13,19 pC.

Ammoniaksalz. — Die freie Säure wurde mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt und die Flüssigkeit gekocht, bis der Ammoniakgeruch ganz verschwunden war. Aus der mit Kohle entfärbten eingedampften dicklich gewordenen Lauge krystallisirte nach einigen Tagen das Salz. Wiederholtes Umkrystallisiren liefert es vollkommen rein. Es erscheint bei genügenden Mengen Substanz in grofsen, 4 bis 5^{mm} breiten

glashellen, dicken soliden Krystallen des monoklinometrischen Systems. Leicht löslich in Wasser, kaum in Weingeist.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° nicht völlig fortgeht. Die Bestimmungen desselben, so wie die des Krystallwassers der übrigen Salze, sind schwierig genau auszuführen, weil es erst bei Temperaturen entweicht, bei denen die Salze der Zersetzung nahe sind. Noch bevor es völlig entwichen ist, bräunen sie sich und bald darauf empfindet man schon einen schwachen Geruch nach erhitztem Zucker.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes führten zu der Formel $C_6(H_9.NH_4)O_6 + H_2O$.

I. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,285 Kohlensäure u. 0,157 Wasser.
II. 0,439 „ „ „ 0,546 „ „ 0,292 „
III. 0,5059 „ „ „ 31 CC. Stickstoff bei 23° C. und 717,31^{mm} Bar.
IV. 0,5291 Grm. Substanz gaben 34 CC. Stickstoff bei 20°,5 C. und 707,2^{mm} Bar.

	berechnet		I. u. III.	II. u. IV.	Mittel
C_6	72	33,80	33,47	33,91	33,69
H_{15}	15	7,03	7,36	7,38	7,37
N	14	6,52	6,49	6,80	6,64
O_7	112	52,65	—	—	—
	213	100,00.			

Bei 100° C. liefsen sich durch langes Trocknen nur 3,68 pC. Wasser entfernen, was ziemlich genau $\frac{1}{2}H_2O$ entspricht. Berechnet 4,05.

Bei 120° getrocknetes Salz, welches sich dabei aber ein wenig gefärbt hatte, gab 8,74 pC., entsprechend 1 Aeq. H_2O, wofür sich 8,44 pC. berechnet.

Kalisalz. — Wegen seiner grofsen Löslichkeit war dieses Salz nicht krystallisirt zu erhalten. Es fällt als klumpiger backender Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilösung versetzt. Seine klebenden

Eigenschaften lassen ein völliges Auswaschen nicht zu und dieser Uebelstand machte die Analysen unbrauchbar.

Bei 100° getrocknet wird es spröde und zerreiblich.

Natronsalz. — Es krystallisirt ziemlich leicht aus einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung der Säure und bildet büschelförmig verwachsene kleine farblose Prismen.

Bei 100° getrocknet gab es Zahlen, aus denen sich die Formel $C_6(H_9Na)O_6 + H_2O$ berechnet.

I. 0,3438 Grm. Substanz gaben 0,4215 Kohlensäure u. 0,1656 Wasser.
II. 0,3918 „ „ „ 0,1248 schwefelsaures Natron.
III. 0,3088 „ „ „ 0,0970 „ „

	berechnet		gefunden	
C_6	72	33,03	33,43	—
H_{11}	11	5,05	5,35	—
Na	23	10,55	10,32	10,27
O_7	112	51,37	—	—
	218	100,00.		

Die lufttrockene Substanz enthält 3 Aeq. H_2O, von denen zwei unter Verwitterung bei 100° entweichen.

berechnet	gefunden
14,17	14,45.

Kalksalz. — Trägt man in eine siedende Lösung der rohen Säure kohlensauren Kalk bis zum Aufhören des Brausens, so behält die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction. Das sich bildende Salz ist übrigens identisch mit dem, welches man durch völliges Absättigen der Säurelösung mit Kalkmilch erhält.

Eine Lösung reiner Säure wird durch kohlensauren Kalk völlig neutral. Es krystallisirt das Salz aus der mit Kohle entfärbten Lösung in harten, oft zu Rinden verwachsenen Krystallen, die fest an der Glaswand sitzen und einen faden Geschmack haben. Durch Umkrystallisiren und aus verdünnteren Lösungen erhält man es in schönen, ziemlich grofsen, glänzenden, völlig farblosen dicken Tafeln.

Zur Analyse dienten Substanzen verschiedener Bereitung.

a) *Lufttrocken* :

I.	0,3418 Grm.	Substanz	gaben	0,347	Kohlensäure u.	0,200 Wasser.
II.	0,3379 „	„	„	0,341	„ „	0,196 „
III.	0,3069 „	„	„	0,3137	„ „	0,175 „
IV.	0,4499 „	„	„	0,1182	schwefelsauren Kalk.	
V.	0,5277 „	„	„	0,1402	„ „	
VI.	0,3129 „	„	„	0,0827	„ „	
VII.	0,3469 „	„	„	0,0904	„ „	

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $\bar{C}_6(H_9Ca)\bar{O}_6$ + $3^1/_2$ $H_2\bar{O}$.

	berechnet		I. u. IV.	II. u. V.	III. u. VI.	VII.	Mittel
$\bar{C}_6$	72	27,69	27,69	27,52	27,87	—	27,69
H_{16}	16	6,15	6,50	6,44	6,33	—	6,41
Ca	20	7,69	7,72	7,81	7,77	7,66	7,77
$\bar{O}_{9,5}$	152	58,47	—	—	—	—	—
	260	100,00.					

Durch Trocknen im Wasserbade lassen sich 2 Aeq. $H_2\bar{O}$ austreiben.

I. 0,290 Grm. Substanz verloren 0,0878 Wasser.
II. 0,2985 „ „ „ 0,0398 „

	berechnet	I.	II.
In 100 Theilen :	13,81	13,03	13,42.

b) *Bei 100⁰ getrocknet* : $\bar{C}_6(H_9Ca)\bar{O}_6$ + $1^1/_2H_2\bar{O}$.

I.	0,2215 Grm.	Substanz	gaben	0,259	Kohlensäure u.	0,113 Wasser.
II.	0,252 „	„	„	0,2929	„ „	0,128 „
III.	0,2269 „	„	„	0,0671	schwefelsauren Kalk.	
IV.	0,3874 „	„	„	0,1135	„ „	

	berechnet		I. u. III.	II. u. IV.	Mittel
$\bar{C}_6$	72	32,14	31,89	31,69	31,79
H_{12}	12	5,35	5,66	5,64	5,65
Ca	20	8,92	8,69	8,62	8,65
$\bar{O}_{7,5}$	120	53,59	—	—	—
	224	100,00.			

c) *Bei 140° getrocknet* : $C_6(H_9Ca)O_6$.

I. 0,280 Grm. Substanz gaben 0,366 Kohlensäure u. 0,129 Wasser.
II. 0,289 „ „ „ 0,1013 schwefelsauren Kalk.
III. 0,370 „ lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0,090 Wasser.
IV. 0,4108 „ „ „ „ „ „ 0,1044 „

	berechnet		I. u. II.
C_6	72	36,54	35,63
H_9	9	4,57	5,11
Ca	20	10,15	10,31
O_6	96	48,74	—
	197	100,00.	

	berechnet		III.	IV.
$C_6H_9CaO_6$	197	—	—	—
$3^1/_2$ H_2O	63	24,32	24,32	25,41
	260.			

Von mehreren Bereitungen des Kalksalzes aus roher Säure war uns zuletzt eine stark gefärbte syrupartige Mutterlauge geblieben, aus der wir nach angemessener Reinigung (indem wir mit Bleizucker den färbenden Antheil ausfällten, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelten, eindampften, dann mit Weingeist fällten und die zähe Kalksalzmasse wieder in Wasser lösten, mit Thierkohle entfärbten und zum Krystallisiren brachten) ein Kalksalz mit anderem Wassergehalt erhielten. Kleine, die Flüssigkeit breiig erfüllende Kryställchen, die mit kaltem Wasser abgewaschen wurden.

Lufttrocken analysirt gaben sie :

0,3245 Grm. Substanz 0,3736 Kohlensäure u. 0,1653 Wasser.
0,2617 „ „ 0,0784 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $2\,[C_6(H_9Ca)O_6] + 3^1/_2\,H_2O$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	31,51	31,39
H	5,47	5,66
Ca	8,75	8,81.

Zur A ... ensaurem

I. 0,

II. 0

III. 0

IV. 0,3

V. 0,5

VI. 0,312

VII. 0,

Diese Z

$3^1/_2$ H_2O.

C_6	72
H_{16}	16
Ca	20
$O_{9\frac{1}{2}}$	152
	260

Durch

austreiben

I. 0,2

II. 0,

In 1

I. 0,221

II. 0,252

III. 0,22

IV. 0,387

a) *Salz mit* $1^1/_2\ H_2\Theta$. *Lufttrocken* :

I.	0,3079 Grm. Substanz gaben	0,3094 Kohlensäure u.	0,135 Wasser.
II.	0,3057 „ „ „	0,3075 „ „	0,133 „
III.	0,3146 „ „ „	0,319 „ „	0,1414 „
IV.	0,457 „ „ „	0,1124 Cadmiumoxyd.	
V.	0,690 „ „ „	0,165 „	
VI.	0,4026 „ „ „	0,0996 „	

$C_6(H_9Cd)\Theta_6 + 1^1/_2\ H_2\Theta$			I. u. IV.	II. u. V.	III. u. VI.	Mittel
C_6	72	27,69	27,40	27,43	27,65	27,49
H_{12}	12	4,61	4,87	4,83	4,99	4,89
Cd	5[illegible]	21,53	21,52	20,93	21,64	21,36
$\Theta_{7,5}$	120	46,17	—	—	—	—
	260	100,00.				

Der Trockenverlust bei 140° betrug 10,12 pC.
Für $1^1/_2 H_2\Theta$ berechnen sich 10,38 pC.

b) *Salz mit* $3\ H_2\Theta$. *Lufttrocken* :

I.	0,3309 Grm. Substanz gaben	0,3025 Kohlensäure u.	0,165 Wasser.
II.	0,353 „ „ „	0,3185 „ „	0,174 „
III.	0,4156 „ „ „	0,0916 Cadmiumoxyd.	
IV.	0,6696 „ „ „	0,1473 „	

$C_6(H_9Cd)\Theta_6 + 3\ H_2\Theta$			I. u. III.	II. u. IV.	Mittel
C_6	72	25,08	24,93	24,61	24,77
H_{15}	15	5,22	5,54	5,47	5,50
Cd	56	19,50	19,28	19,23	19,25
Θ_9	144	50,20	—	—	—
	287	100,00.			

Das Salz ist eben so wenig wie das vorige zu entwässern, ohne dafs es sich dabei etwas färbt.

Bei 140° verlor es in zwei Versuchen 20,95 und 20,10 pC. Wasser; für $3\ H_2\Theta$ verlangt die Rechnung 18,81 pC. Dieses getrocknete Salz gab ferner C 30,20, H 4,12; für $C_6(H_9Cd)\Theta_6$ berechnet sich C 30,9, H 3,9.

---

schale, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholen dieser Operation, bis die organische Substanz ganz zerstört ist. Die eingetrocknete Salzmasse wird vorsichtig erhitzt und endlich das hinterbleibende Oxyd stark und andauernd geglüht.

Kupfersalz. — Kohlensaures Kupferoxyd wird von der Säure zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst, die zu dunkelgrünen durchsichtigen Schichten eintrocknet.

Bleisalz. — Es ist schon erwähnt, dafs nur eine mit Ammoniak versetzte Bleizuckerlösung die Säure völlig fällt. Der voluminöse weifse Niederschlag wird beim Stehen unter der Flüssigkeit etwas dichter.

Er ist ein sehr basisches Salz, das der Analyse nach der Formel $\mathrm{C_6(H_9Pb)O_6} + 2\,\mathrm{Pb_2O} + \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2O}$ am nächsten kommt.

0,479 Grm. Substanz gaben 0,161 Kohlensäure u. 0,0491 Wasser.
0,3743 „ „ „ 0,2879 Bleioxyd.

	berechnet	gefunden
C	9,82	9,16
H	1,35	1,13
$\mathrm{Pb_2O}$	70,30	71,37.

Silbersalz. — Eine sehr concentrirte Lösung des Kalisalzes gab mit eben so concentrirter Lösung von Silbersalpeter einen amorphen gelatinösen Niederschlag, der am Licht schnell braun wird. Er löst sich in Wasser und war nicht rein und unzersetzt für die Analyse herzustellen.

Wir haben, das Bleisalz ausgenommen, keine anderen als Salze mit 1 Aeq. Basis erhalten, trotzdem wir alle Verfahrungsweisen versuchten, nach denen man sonst mehrbasische Salze zu erhalten pflegt.

Die Frage über die Basicität der Säure können wir daher vorläufig nicht erledigen.

Es ist wenig wahrscheinlich, dafs eine Säure von so hohem Sauerstoffgehalt und dieser Entstehungsweise einbasisch sein sollte, allein andererseits hat man Beispiele genug, die zeigen, dafs sich dieses Verhältnifs durch die darstellbaren Salze allein nicht immer feststellen läfst.

Bei der Glycerinsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure ist man in gleichem Falle.

Die wenigen Zersetzungsproducte, die wir erhalten haben, deuten inzwischen auf eine mehrbasische Säure.

Mit Salpetersäure vorsichtig oxydirt erhält man vornämlich Schleimsäure. Die Weinsäure, die sich wahrscheinlich hierbei auch bildet, entging unseren Nachsuchungen, weil wir keine grofse Menge Substanz zu dem Versuch übrig hatten.

Unter den Producten der Behandlung der Säure mit schmelzendem Kali fand man Essigsäure und Oxalsäure. Reductionsversuche mit Jodwasserstoff sowohl wie mit Natriumamalgam waren ohne Erfolg.

Phosphorsuperchlorid mit dem Kalksalz (3 Theile : 1 Theil) innig gemischt und in einer Retorte erhitzt verflüssigte sich unter starker Salzsäureentwickelung und es destillirte eine Flüssigkeit, die jedoch fast nur aus Phosphoroxychlorid bestand. Der Rückstand in der Retorte war braun und kohlig.

Die untersuchte Säure hat dieselbe empirische Formel wie die Diglycoläthylensäure von Wurtz.

Wir möchten daher vorläufig und in Ermangelung eines passenderen Namens sie „Isodiglycoläthylensäure" zu nennen vorschlagen.

Ihre Beziehung zum Milchzucker scheint einfach ausgedrückt durch :

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5 . H_2O}_{\text{Milchzucker}} + O = \underbrace{C_6H_{10}O_6}_{\text{Neue Säure.}} + H_2O$$

Allein ihre Entstehung in Folge einer vorausgegangenen Bromirung des Milchzuckers bietet keine Analogie mit jener der Weinsäure oder Aepfelsäure aus gebromter Bernsteinsäure, oder der Glycolsäure aus Bromessigsäure u. s. w.

So wenig es gelungen ist, das bromirte Product für die Analyse rein herzustellen (selbst unter der Luftpumpe verdampft zersetzt sich die dicklich gewordene Masse unter Bräunung und fortwährender Bromwasserstoffentwickelung), so läfst sich doch aus der Formel der daraus entstehenden Säure schliefsen, dafs es nicht ein Bromsubstitutionsproduct im gewöhnlichen Sinne sein konnte.

In der That entspricht einer Substitutionsgleichung :

$$C_6H_{10}O_5 + 4\,Br = C_6H_8Br_2O_5 + H_2Br_2$$

nicht entfernt die Menge des in der Flüssigkeit befindlichen Bromwasserstoffs. Wenn man dieselbe destillirt, so enthält das Destillat kaum Spuren dieser Säure; dem durch Behandlung mit Silberoxyd entstandene Product müfste, wenn der Vorgang wie sonst verliefe :

$$C_6H_8Br_2O_5 + Ag_2O = C_6H_8O_6 + Ag_2Br_2$$

die Formel $C_6H_8O_6$ zukommen, eine Formel, die die Analysen nicht zulassen.

Alle Thatsachen weisen vielmehr darauf hin, dafs, wenn Brom auf Milchzucker einwirkt, dasselbe sich einfach zu den Elementen des Milchzuckers addirt, ohne Bildung von Bromwasserstoff. Die auftretende Kohlensäure und das andere bromhaltige Zersetzungsproduct sind secundäre Erzeugnisse, die das überschüssige Brom aus dem ersten Producte entstehen macht.

Man erinnert sich, dafs auch Kekulé kürzlich einen interessanten Fall dieser Art beschrieben hat*). Er fand, dafs, wenn Brom auf Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser einwirkt, das Brom nur additionell aufgenommen wird :

$$\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Fumarsäure}} + Br_2 = \underbrace{C_4H_4Br_2O_4}_{\text{Bibrombernsteinsäure.}}$$

*) Bulletin acad. Belg., 2 S., XI, Nr. 1. 12 (diese Annalen Suppl. I, 129); im Ausz. : Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861, S. 258.

Macht man diese Voraussetzung bei der Reaction zwischen Milchzucker und Brom, so hat man :

$$C_6H_{10}O_5 + Br_2 = C_6H_{10}O_5Br_2.$$

Dieses Product giebt dann mit Silberoxyd die Säure :

$$C_6H_{10}O_5Br_2 + Ag_2O = C_6H_{10}O_6 + Ag_2Br_2.$$

Dieses Schema verlangt auf 1 Aeq. Milchzucker blofs 2 Aeq. Brom. Der Versuch zeigt, dafs in der That diese Menge genügt. Wir haben in späteren Versuchen die Substanzen in diesem Verhältnifs auf einander einwirken lassen; die Ausbeute an Säure war dieselbe, die Menge der Kohlensäure viel kleiner, das bromhaltige Nebenproduct fehlte ganz *).

Wir haben ferner einmal 8 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Milchzucker einwirken lassen. Die erhaltene Säure zeigte sich identisch mit der früheren, die Ausbeute war aber nicht grofs, offenbar weil der Ueberschufs des Broms nur zersetzend gewirkt hatte **).

Die Formel der Isodiglycoläthylensäure läfst einige Vermuthungen über ihr Verhältnifs zu anderen bekannten Säuren zu, die wir noch kurz berühren wollen.

Sie steht fürs erste zwischen dem Milchzucker und der Schleimsäure (oder Zuckersäure) :

$C_6H_{10}O_5$	Milchzucker
$C_6H_{10}O_6$	Neue Säure
$C_6H_{10}O_7$	?
$C_6H_{10}O_8$	Schleimsäure.

---

*) Das Cadmiumsalz der so bereiteten Säure enthielt :

		berechnet
C	27,73	27,69
H	4,92	4,61
Cd	20,87	21,53.

**) Das aus der Säure dargestellte Cadmiumsalz gab C 27,78; H 4,83.

Sie, oder die ihr isomere Diglycoläthylensäure, ist wahrscheinlich homolog mit der Weinsäure :

$C_4H_6O_6$	Weinsäure.
$C_5H_8O_6$	?
$C_6H_{10}O_6$	

Construirt man eine Reihe mit steigendem Wasserstoffgehalt, so ergäbe sich eine Beziehung zur Aconitsäure :

$C_6H_6O_6$	Aconitsäure
$C_6H_8O_6$	?
$C_6H_{10}O_6$	Neue Säure.

Von der Mannitsäure v. Gorup's = $C_6H_{12}O_7$ differirt sie um H_2O.

Endlich wäre vielleicht $C_6H_{10}O_6 - H_2 + O = \underbrace{C_6H_8O_7}_{\text{Citronsäure.}}$

Wir haben das beim Milchzucker befolgte Verfahren, ihn in eine Säure überzuführen, noch auf einige andere Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung ausgedehnt.

Es fand sich, dafs *arabisches Gummi* sich gerade so gut zur Gewinnung der neuen Säure eignet, wie der Milchzucker.

Die Reactionen alle verliefen genau so wie dort, und die erhaltene Säure erwies sich allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der beschriebenen; nur das Drehungsvermögen war etwas abweichend.

Die Säure aus Gummi zeigte einen Ablenkungswinkel von 4^0 nach Links bei 72^{mm} Länge der Flüssigkeitssäule und 9,48 pC. Gehalt derselben.

Die freie Säure gab bei der Analyse :

0,3578 Grm. Substanz gaben 0,5285 Kohlensäure u. 0,1834 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	40,44	40,28
H	5,61	5,69.

Lufttrockenes Cadmiumsalz gab :

0,300 Grm. Substanz gaben 0,2772 Kohlensäure u. 0,146 Wasser.

0,3075 „ „ von anderer Bereitung gaben 0,284 Kohlensäure u. 0,157 Wasser.

0,460 Grm. gaben 0,100 Cadmiumoxyd.

	$C_6(H_9Cd)O_6 + 3 H_2O$	gefunden	
C	25,08	25,20	25,18
H	5,22	5,40	5,67
Cd	19,50	19,02	—

Stärkmehl mit Wasser und Brom erhitzt giebt zwar eine Lösung, in welcher freies Brom nicht mehr enthalten ist, allein die weitere Behandlung lieferte weder eine krystallisirte Säure, noch krystallisirbare Verbindungen der in kleiner Menge erhaltenen sauren Masse.

Cellulose (Baumwolle) wurde nur zum Theil gelöst und gab nur Spuren eines sauren Syrups.

Mannit, Rohr- und Traubenzucker geben zu einer Bromwasserstoffbildung Veranlassung, in Folge deren die Flüssigkeit bald nach dem Verschwinden des Broms dunkelbraun wird und humusartige Producte sich bilden.

Glycerin scheint Resultate zu geben, die des Verfolgens werth sind. Wir behalten uns vor, darauf zurückzukommen.

Innsbruck im December 1861.

Nachschrift. — Nachdem die vorliegende Abhandlung schon abgesendet war, kam uns die werthvolle Arbeit Kekulé's „über organische Säuren“ (diese Annalen Suppl. I, 338) zu, worin er mittheilt, dafs durch die Behandlung der Itaconsäure mit Brom zunächst ein bromhaltiger Körper entsteht, welcher identisch ist mit der Bibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. Diese ihrestheils lieferte ihm je nach der Zersetzung mit Silberoxyd oder Natron entweder die Säure $C_5H_8O_6$ oder $C_5H_4O_4$ (Aconsäure).

Es schien uns nöthig, auch das Product der Bromirung des Milchzuckers in dieser Richtung noch zu untersuchen.

Wir fanden, dafs, wenn man die Flüssigkeit, sowie sie nach der Einwirkung des Broms auf eine Milchzuckerlösung erhalten wird, mit Soda absättigt und dann kocht, sich, wie auch Kekulé bei der Bibrombrenzweinsäure beobachtet hat, nach einiger Zeit wieder saure Reaction einstellt.

Nachdem die Flüssigkeit nochmals neutralisirt und passend concentrirt war, schieden sich dann nach einigem Stehen gemengte Krystalle aus, die abgeprefst wurden.

Die einen, prismatisch von Form, krystallisirten nach dem Auflösen bald wieder heraus und konnten so von der unorganischen Bromverbindung der Mutterlauge getrennt werden.

Sie wurden dann noch mit Thierkohle gereinigt.

Die äufsere Beschaffenheit und ihre Zusammensetzung liefs sie leicht als identisch mit dem Natronsalz der Isodiglycoläthylensäure erkennen, welches wir oben beschrieben haben.

0,3105 Grm. Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° 0,047 Wasser.
0,3578 „ „ „ „ „ „ 0,0518 „
0,306 „ „ bei 100° getrocknet gaben 0,0994 schwefels. Natron.

	berechnet	gefunden	
H_2O	14,17	14,39	14,47
Na	10,55	10,52	—

Es geht somit aus diesem Versuch hervor, dafs bei einigen bromirten Substanzen der Erfolg der Zersetzung derselbe ist, gleichgültig, ob man diese mit stärkeren oder schwächeren Basen herbeiführt.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure durch das Sonnenlicht;

von *W. Seekamp.*

Dafs oxalsaure Oxydsalze durch Einwirkung des Sonnenlichts zersetzt werden, ist lange bekannt. Döbereiner *) fand, dafs oxalsaures Eisenoxyd durch das Licht zerlegt werde in sich abscheidendes oxalsaures Eisenoxydul und Kohlensäure (Fe_2O_3, $3\,C_2O_3 = 2(FeO, C_2O_3) + 2\,CO_2$). Er fand ferner, dafs Platinchlorid, Goldchlorid und Iridiumsalmiak durch Oxalsäure im Sonnenlicht zu Metall reducirt werden, sowie, dafs oxalsaures Silberoxyd unter Wasser im Licht partiell zu Metall und Kohlensäure zersetzt wird. Ebelmen **) beobachtete, dafs oxalsaures Uranoxyd im Licht in einen sich abscheidenden braunen Körper und in Kohlensäure und Kohlenoxyd, in wechselnden Verhältnissen, zerlegt wird. Draper ***) benutzt eine Auflösung von saurem oxalsaurem Eisenoxyd, um die chemische Wirkung des Sonnenlichts zu messen, indem er die entwickelte Kohlensäure mifst oder der Flüssigkeit Goldchlorid hinzusetzt und die Menge des ausgeschiedenen Goldes bestimmt.

Bei ihren Versuchen über die Wirkung des Lichts auf organische Substanzen untersuchten die Herren Niépce de St. Victor und Corvisart †) auch das Verhalten der Oxalsäure im Licht. Sie fanden, dafs, wenn man eine Auflösung dieser Säure dem Licht aussetzt, diese nach geschehener

---

*) Schweigger's Journal LXII, 90.

**) Ann. chim. phys. [3] V, 189; diese Annalen XLIII, 294.

***) Phil. Mag. September 1857, 161; Dingler's pol. Journ. CXLVI, 29.

†) Compt. rend. September 1859, 21; diese Annalen CXIII, 114.

Belichtung eine Goldlösung schneller reducirt, als vor derselben. Ferner, dafs, wenn man eine vierprocentige Lösung dieser Säure mit einer einprocentigen Lösung von salpetersaurem Uranoxyd versetzt, zum Sieden erhitzt oder vierzig Stunden lang in der Brutwärme im Dunkeln aufbewahrt, dieselbe keine Veränderung erleidet; dafs aber, wenn dem Licht nur ein momentaner Zutritt gestattet wird, augenblicklich eine Zersetzung unter Entwickelung von Kohlenoxydgas beginnt. Von gleichzeitig gebildeter Kohlensäure, wie sie nach Ebelmen bei der Zersetzung des oxalsauren Uranoxyds auftritt, erwähnen diese Herren nichts.

Ich habe die Versuche der Herren Niépce und Corvisart wiederholt und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

Zu meinen Versuchen verwendete ich fünfprocentige Lösungen von Oxalsäure, denen ein Procent salpetersaures Uranoxyd hinzugesetzt wurde. Im Dunkeln aufbewahrt erleidet diese Flüssigkeit keine Veränderung, eben so wenig bei vierundzwanzigstündigem Erhitzen im Wasserbad. Dem Licht ausgesetzt entwickelt sie sogleich Gasblasen, und zwar im directen Sonnenlicht mit solcher Heftigkeit, dafs in der Sonne eines Julimorgens aus 100 CC. Flüssigkeit in drei Minuten 22 CC. Gas ausgefangen wurden. Beim Schütteln entweicht das Gas unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit. Längere Zeit dem Licht ausgesetzt nimmt die anfangs gelbe Flüssigkeit eine grüne Farbe an, es scheidet sich ein grünes krystallinisches Pulver ab und nach und nach hört die Gasentwickelung auf. Die Flüssigkeit ist alsdann farblos, reagirt sauer, enthält aber keine Oxalsäure mehr.

Zur Analyse des Gases, welches nach einem qualitativen Versuche aus einem Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand, wurden 100 CC. der Flüssigkeit in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kugel dem Licht aus-

gesetzt. Nachdem die Gasentwickelung längere Zeit gedauert, wurde das Gas über Quecksilber aufgefangen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

		Druck	Temperatur	Volum bei 0^0 u. 1^m Druck
Angewandtes Gasvolum . .	160,95	$0,65364^m$	$16^0,5$	99,21
Nach Absorption d. Kohlensäure	78,89	0,57205	$16^0,5$	42,56
Uebergefülltes Gas	174,6	0,26199	17^0	43,06
Nach Zusatz von Sauerstoff .	252,9	0,3470	16^0	82,90
Nach der Explosion	212,1	0,3071	16^0	61,53
Nach Absorption d. Kohlensäure	101,8	0,19760	15^0	19,07.

Hiernach besteht das Gas aus :

Kohlensäure	56,65	=	57,1
Kohlenoxyd	42,56	=	42,9
	99,21		100,0.

Dieses Verhältnifs ist aber nicht für alle Phasen der Zersetzung gleichbleibend. Wie das Verhältnifs bei vollkommener Zersetzung sich gestaltet, wurde nicht untersucht.

Das bei längerer Einwirkung des Lichts sich aus der Flüssigkeit abscheidende grüne Pulver wurde, nachdem die Gasentwickelung aufgehört, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. In Wasser ist es fast unlöslich. Mit kohlensaurem Natron gekocht wird es zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab, nach dem Sättigen mit Essigsäure mit Chlorcalcium versetzt, einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der Rückstand in Salzsäure gelöst gab mit Ammoniak braunes Uranoxydulhydrat. Hiernach ist es oxalsaures Uranoxydul.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

1) 0,6735 Grm. lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,2282 Grm. CO_2 und 0,1454 Grm. HO.

2) 0,791 Grm. lieferten beim Glühen 0,4202 Grm. UrO, Ur_2O_3.

3) 0,7189 Grm. lieferten beim Glühen 0,3815 Grm. UrO, Ur_2O_3.
4) 0,6358 „ „ „ „ 0,3422 „ „ „

	berechnet		gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_2	24	9,20	9,23	—	—	—
Ur_2	118,8	45,55	—	45,02	44,97	45,62
O_4	64	24,55	—	—	—	—
6 aq.	54	20,70	21,58	—	—	—
	260,8	100,00.				

Das auf diese Weise erhaltene oxalsaure Uranoxydul besteht, unter dem Mikroscop betrachtet, aus quadratischen Säulen : a : ∞ a : ∞ b . b : ∞ a : ∞ a.

Peligot*) und Rammelsberg**), welche dieses Salz durch Fällen von Uranchlorürlösung mit Oxalsäure darstellten, beschreiben es als ein graugrünes Pulver.

Die vom oxalsauren Uranoxydul abfiltrirte Flüssigkeit reagirte stark sauer. Eine Prüfung auf Oxalsäure gab ein negatives Resultat. Sie enthielt aufser Salpetersäure eine flüchtige organische Säure.

Um die Trennung dieser Säuren zu umgehen, setzte ich Flüssigkeiten dem Licht aus, welche anstatt des salpetersauren Uranoxyds eine gleiche Menge oxalsaures Salz enthielten. Die Reaction erfolgt auf dieselbe Weise, wie oben angegeben.

Nachdem die Gasentwickelung aufgehört, wurde filtrirt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, von etwas ausgeschiedenem Uranoxydulhydrat abfiltrirt, zur Trockne verdampft und das rückständige Salz mit Schwefelsäure destillirt.

---

*) Ann. chim. phys. [3] V; diese Annalen XLIII, 275.

**) Pogg. Ann. LIX, 20.

Die erhaltene Säure hatte die characteristischen Eigenschaften der Ameisensäure. Silberoxyd und Quecksilberoxyd wurden leicht reducirt; mit Bleiessig versetzt und erwärmt, schied sich beim Erkalten ameisensaures Bleioxyd in schönen Krystallen aus. Es wurde das Bleisalz und das Barytsalz dargestellt. Letzteres lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

1) 0,8571 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali 0,3344 Grm. Kohlensäure u. 0,0754 Grm. Wasser.

2) 0,5067 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,4401 Grm. kohlensauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C	12	10,57	10,62
H	1	0,88	0,97
Ba	68,5	60,35	60,41
$\mathrm{O_2}$	32	28,20	—
	113,5	100,00.	

Nach obigen Versuchen wird die Oxalsäure durch das Sonnenlicht in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. Ein Theil des Kohlenoxyds verbindet sich im Status nascens mit Wasser und bildet Ameisensäure :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} = \mathrm{CO_2} + \mathrm{CO} + \mathrm{H_2O};\ \mathrm{CO} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Dafs aus Kohlenoxyd Ameisensäure entstehen kann, hat Berthelot *) gezeigt. Er erhielt dieselbe, indem er Kohlenoxyd und Kalihydrat längere Zeit auf 100^0 erhitzte :

$$\mathrm{CO} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{COO}\\ \mathrm{K}\end{matrix}.$$

Das Sonnenlicht wirkt jedoch allein nicht kräftig genug, um diese Zersetzung hervorzubringen, obgleich durch das-

*) Diese Annalen XCVII, 125.

selbe schon eine gewisse Lockerung der Atome bewirkt zu werden scheint, indem eine dem Sonnenlicht ausgesetzte Oxalsäurelösung Goldsalze viel schneller reducirt, als vor der Beleuchtung. Es bedarf defshalb eines Mittels, um die chemischen Strahlen wirksamer zu machen; dieses scheint durch die Salze des Uranoxyds o. Eisenoxyds bewirkt zu werden. Das prismatische Bild eines Sonnenstrahls, welches durch die oben angeführte Lösung gegangen, zeigt im Blau und Violett mehr und breitere Linien, welches wohl beweist, dafs diese Strahlen mehr absorbirt werden. Versuche, die Uransalze durch blaue Gläser zu ersetzen, gaben ein negatives Resultat.

Die Bildung des oxalsauren Uranoxyduls ergiebt sich aus folgender Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (Ur_2O)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,C_2H_2O_4 = 2\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ Ur_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Ich möchte an dieser Stelle noch eine Eigenschaft des Kohlenoxyds hervorheben, nämlich die, dafs dasselbe in Wasser gelöst gewisse Metallsalze reducirt*). Sättigt man Wasser mit Kohlenoxyd und fügt eine neutrale Goldlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit in wenig Augenblicken schön purpurroth; fährt man mit dem Einleiten von Kohlenoxyd fort, so wird Gold ausgeschieden, während Kohlensäure entweicht.

Die Bernsteinsäure wird im Licht ebenfalls zersetzt. Es war aber zu wenig Material angewandt worden, so dafs die gebildeten Producte nicht untersucht werden konnten. Ich werde später das Nähere darüber mittheilen.

*) Gerhardt's org. Chemie I, 166.

Ueber die Producte der Einwirkung des Chlors und des Broms auf Citronsäure, citronsaure Alkalien, Holzgeist und essigsaures Methyl;

von *S. Cloëz* *).

Die Einwirkung des Chlors auf Citronsäure in wässeriger Lösung ist nur unter dem Einflusse kräftigen Sonnenlichtes bemerklich; es bildet sich dabei eine ölige Flüssigkeit, welche zuerst von Plantamour erhalten und später von mehreren Chemikern untersucht wurde. Der Entdecker dieser Substanz drückte die Zusammensetzung derselben durch die Formel $C_8Cl_8O_3$ aus; Laurent schlug dann die Formel $C_{10}Cl_{10}O_4$ vor; Städeler betrachtete in der neusten Zeit diese Substanz als sechsfach-gechlortes Aceton $C_6Cl_6O_2$. Alle diese Formeln, welchen noch die des Perchloressigäthers zuzufügen wäre, sind der gewissermafsen willkürliche Ausdruck der bei der Analyse gefundenen procentischen Zusammensetzung; keine derselben ist durch glatte Reactionen controlirt oder durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt worden.

Bei der Untersuchung der Producte, welche sich bei der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist bilden, glaubte ich eine grofse Analogie zwischen ihren Eigenschaften und denen der aus der Citronsäure entstehenden chlorhaltigen Producte zu erkennen, und bei weiterer Verfolgung meiner Untersuchungen überzeugte ich mich davon, dafs alle diese Verbindungen mit denjenigen identisch sind, welche bei der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyl entstehen.

---

*) Compt. rend. LIII, 1120.

Die aus der Citronsäure erhaltene ölige chlorhaltige Flüssigkeit siedet ganz regelmäfsig, und ohne sich zu zersetzen, bei 204°; ihr spec. Gewicht bei 12° ist = 1,744. Ihre Dampfdichte wurde bei 248° = 9,615 gefunden; für die Formel $C_6Cl_6O_4$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich zu 9,708. Diese Flüssigkeit besitzt die characteristischen Eigenschaften des sechsfach-gechlorten essigsauren Methyls. Mit Kalilösung behandelt giebt sie Chlorkalium, trichloressigsaures und kohlensaures Kali. Mit wässerigem Ammoniak giebt sie Trichloracetamid, und in Lösung bleibt eine wenig beständige Verbindung, die sich bei der Siedetemperatur zu Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure zersetzt. — Die Bildung des sechsfach-gechlorten essigsauren Methyls bei der Einwirkung von Chlor auf Citronsäure erklärt sich nach der Gleichung :

$$C_{12}H_8O_{14} + 2HO + 16Cl = C_4Cl_3O_3, C_2Cl_3O + 6CO_2 + 10HCl.$$

Chlor wirkt auf citronsaure Alkalien auch im zerstreuten Lichte ein; es bildet sich dabei fünffach-gechlortes essigsaures Methyl, welches sich durch die Aequivalentformeln

$$C_6HCl_5O_4 = C_4HCl_2O_3, C_2Cl_3O = \left.\begin{matrix}C_4HCl_2O_2\\C_2Cl_3\end{matrix}\right\}O_2 = 4\text{ Vol. Dampf}$$

ausdrücken läfst; seine Bildung erklärt sich nach der Gleichung :

$$C_{12}H_5O_{11}, 3KO + 2HO + 14Cl = C_6HCl_5O_4 + 6CO_2 + 3KCl + 6HCl.$$

Diese Flüssigkeit ist identisch mit derjenigen, welche als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist bei Abschlufs der Sonnenstrahlen erhalten wird. Durch ätzende Alkalien wird sie zu dichloressigsaurem Kali, Chlorkalium und kohlensaurem Kali zersetzt, gemäfs der Gleichung :

$$C_4HCl_2O_3, C_2Cl_3O + 6KO = C_4HCl_2O_3, KO + 3KCl + 2(KO, CO_2).$$

Wässeriges Ammoniak giebt ähnliche Producte. Mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit erhält man an der Stelle des dichloressigsauren Salzes *Dichloracetamid* $C_4H_3Cl_2NO_2$.

Die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist und auf essigsaures Methyl liefert weniger gechlorte Verbindungen, die man durch vorsichtige Behandlung isoliren kann; man hat auf diese Art die gechlorten Aether $C_6H_3Cl_3O_4$, $C_6H_4Cl_2O_4$ und $C_6H_5ClO_4$ erhalten.

Brom wirkt selbst bei 100° und im directen Sonnenlicht nicht auf Citronsäure ein; man kennt bis jetzt nicht die dem sechsfach-gechlorten essigsauren Methyl entsprechende Bromverbindung.

Cahours hat schon vor längerer Zeit das fünffach-gebromte essigsaure Methyl kennen gelehrt, welches er als *Bromoxaform* benannte, weil es bei Einwirkung concentrirter Lösungen von Alkalien sich zu Bromoform und Oxalsäure umwandelt. Diese Verbindung wurde zuerst durch die Einwirkung von Brom auf citronsaures Kali erhalten; ich habe sie auch aus Holzgeist mittelst Brom dargestellt, und dann habe ich gefunden, dafs man sie auch sehr leicht und in grofser Menge durch Zusatz von Brom zu essigsaurem Methyl erhält.

Das fünffach-gebromte essigsaure Methyl zersetzt sich bei Einwirkung einer verdünnten Kalilösung zu Bromoform und Bromkalium, aber ohne dafs sich oxalsaures Kali bildet, welches bei Anwendung concentrirter Kalilösung entsteht; an der Stelle dieses Salzes finden sich ameisensaures und kohlensaures Kali, entsprechend der Gleichung :

$$C_6HBr_5O_4 + 5KO + HO = C_2HBr_3 + 2KBr + C_2HO_3, KO + 2(KO, CO_2).$$

Wässeriges Ammoniak wirkt in gleicher Weise ein. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit liefert *Dibromacetamid* $C_4H_3Br_2NO_2$, welches in heifsem Alkohol löslich ist und bei dem Erkalten dieser Lösung in langen farblosen, bei 154° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Die Resultate meiner Untersuchung sind also, kurz zusammengefafst : Ich kann alle die, bisher nicht genau ge-

kannten, chlorhaltigen Substanzen, die durch Einwirkung von Chlor auf Holzgeist, Citronsäure und citronsaure Alkalien entstehen, auf eine kleine Zahl ganz bestimmter Verbindungen zurückführen; ich habe die Bildung mehrerer neuer Amide festgestellt, und aufserdem die Identität des Bromoxaforms mit dem Parabromalid und dem fünffach-gebromten essigsauren Methyl erkannt.

Ueber Bromkohlenstoff;

von *Arthur C. W. Lennox* *).

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Brom sind bis jetzt noch nicht viel beachtet worden. Der Vierfach-Bromkohlenstoff, $\mathrm{CBr_4}$, der Methylreihe ist noch ganz unbekannt; es glückte Kolbe nicht, diese Verbindung durch die Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur zu erhälten, und Prof. Hofmann theilt mir mit, dafs man durch Behandlung des Schwefelkohlenstoffs mit Fünffach-Bromantimon kein besseres Resultat erhält.

Den Bromkohlenstoff $\mathrm{C_2Br_4}$ hatte Löwig **) erhalten, indem er Brom auf Alkohol oder Aether einwirken liefs, wo jene Verbindung sich bildet entsprechend den Gleichungen :

$$\mathrm{C_2H_6O + 4\,Br_2 = C_2Br_4 + 4\,HBr + H_2O;}$$

$$\mathrm{C_4H_{10}O + 8\,Br_2 = 2\,C_2Br_4 + 8\,HBr + H_2O.}$$

Doch scheinen diese Vorgänge nur schwierig einzuleiten zu sein; wenigstens glückte es Völckel***) bei der Wieder-

---

*) Proceedings of the Royal Society of London XI, 257.

**) Diese Annalen III, 292.

***) Daselbst XLI, 119.

holung der Versuche Löwig's nicht, die von diesem Chemiker beschriebene Substanz zu erhalten.

Eine einfachere Methode, diesen Bromkohlenstoff zu erhalten, schien sich auf die vollständige Substitution von Brom an die Stelle des Wasserstoffs im ölbildenden Gas gründen zu lassen.

Die bromhaltigen Derivate des Aethylens sind hauptsächlich durch Regnault und Cahours und in neuerer Zeit durch Wurtz und Sawitsch untersucht worden. Folgende Substanzen wurden erhalten :

Bromverb. d. Aethylens : $C_2H_4Br_2$	1 f.-gebromtes Aethylen : C_2H_3Br
Bromverb. d. 1 f.-gebromten Aethylens : $C_2(H_3Br)Br_2$	2 f.-gebromtes Aethylen : $C_2H_2Br_2$
Bromverb. d. 2 f.-gebromten Aethylens : $C_2(H_2Br_2)Br_2$	3 f.-gebromtes Aethylen : C_2HBr_3.
Bromverb. d. 3 f.-gebromten Aethylens : $C_2(HBr_3)Br_2$.	

Hiernach sind alle Glieder der beiden Reihen schon erhalten, mit Ausnahme des vierfach-gebromten Aethylens und der Bromverbindung desselben; die erstere dieser beiden Substanzen würde der von Löwig bei den oben angegebenen Reactionen erhaltene Bromkohlenstoff sein. Von den bromhaltigen Derivaten des Aethylens sind bis jetzt die Bromverbindung des Aethylens, das einfach-gebromte Aethylen (Bromvinyl) und die Bromverbindung des einfach-gebromten Aethylens am Besten untersucht. Bei der nochmaligen Untersuchung dieser Substanzen, bei der Umwandlung der Bromverbindung des Aethylens durch die Einwirkung alkoholischer Kalilösung zu einfach-gebromtem Aethylen und des letzteren durch Behandlung mit Brom zu der entsprechenden Bromverbindung hatte ich Gelegenheit, die Beobachtungen meiner Vorgänger Schritt vor Schritt zu verfolgen.

Zweifach-gebromtes Aethylen. — Die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Bromverbindung des einfach-gebromten Aethylens ergiebt, zugleich mit secundären Producten, eine vergleichungsweise kleine Menge der öligen Verbindung $C_2H_2Br_2$, welche noch weiter vermindert wird durch die merkwürdige Eigenschaft dieser Substanz, eine ähnliche Molecular-Umwandlung zu erleiden, wie sie von Regnault *) für das zweifach-gechlorte Aethylen und von Hofmann **) für das von ihm in neuerer Zeit untersuchte einfach-gebromte Aethylen beobachtet ist. Das das zweifach-gebromte Aethylen vor Kurzem von Sawitsch***) zum Gegenstand eingehenderer Forschung gemacht worden ist, so habe ich mit dieser Substanz keine speciellere Untersuchung angestellt, sondern sie sofort durch erneuerte Einwirkung von Brom in die

Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens übergeführt. Brom wirkt auf zweifach-gebromtes Aethylen mit grofser Energie ein; Wärme wird entwickelt und das Brom verschwindet. Wenn das Brom nicht länger gebunden wird, so behandelt man die so erhaltene orangegelbe Flüssigkeit mit verdünnter Kalilösung, wascht sie mit Wasser und unterwirft sie zuletzt vorsichtig geleiteter Destillation. Sie siedet bei etwa 200° C., doch nicht ohne theilweise Zersetzung; während des Siedens werden weifse, Bromwasserstoffsäure enthaltende Dämpfe entwickelt, welche die Augen stark und andauernd angreifen. — Die Bromverbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. In einer Kältemischung erstarrt sie zu einer weifsen krystallinischen Masse. Es zeigte sich, dafs man diese Substanz

---

*) Ann. chim. phys. [3] LXIX, 151.

**) Quarterly Journal of the Chem. Soc. XIII, 68 (diese Annalen CXV, 271).

***) Bulletin de la société chimique, 1860 (diese Annalen CXIX, 183).

für die Analyse nicht durch Destillation reinigen kann; es wurde defshalb ein Strom ganz trockener Kohlensäure durch die in einem Wasserbad bei etwa 75° erhaltene flüssige Substanz geleitet; nach einiger Zeit wurde die letztere hellfarbiger und gab sie nicht länger Bromwasserstoffsäure aus; ihre Zusammensetzung ergab sich dann entsprechend der Formel $C_2H_2Br_4$.

Dreifach-gebromtes Aethylen. — Die im Vorstehenden beschriebene Bromverbindung wird durch alkoholische Kalilösung energisch angegriffen:

$$C_2H_2Br_4 + KHO = C_2HBr_3 + KBr + H_2O.$$

Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich das dreifach-gebromte Aethylen als eine ölige, bei 130° C. siedende Substanz aus, welche durch Zusammenbringen mit Chlorcalcium und nachherige vorsichtige Destillation hinlänglich rein für die Analyse erhalten werden kann. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen ergaben, dafs dieser Substanz die Zusammensetzung C_2HBr_3 zukommt. Das dreifach-gebromte Aethylen ist, wie andere Substitutionsproducte des Aethylens, fähig, sich zu einer isomeren festen Substanz umzuwandeln, welche leicht löslich in Alkohol und in Aether ist und aus diesen Lösungen in farblosen Tafeln krystallisirt. Auch bei dem langsamen Verdampfen einer Lösung der öligen Modification in Alkohol oder Aether wird die krystallinische Substanz erhalten.

Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens. — Um diese Verbindung zu erhalten, wurde dreifach-gebromtes Aethylen in eine Retorte gebracht und vorsichtig in eine Brom enthaltende Vorlage destillirt. Die beiden Substanzen vereinigten sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Die resultirende orangerothe Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilösung und zuletzt mit Wasser gewaschen. So gereinigt ist diese Bromverbindung ein gelblichrothes Oel, löslich in

Alkohol und in Aether, in einer Kältemischung erstarrend. Es ist mir nicht gelungen, diese Substanz in einem für die Analyse hinlänglich reinen Zustand zu erhalten. Aber die Natur dieses Körpers wird deutlich festgestellt durch die Leichtigkeit, mit welcher er bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung zu

Vierfach-gebromtem Aethylen oder Bromkohlenstoff umgewandelt wird. Letztere Substanz wird auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit als eine ölige Flüssigkeit gefällt, die bei langsamem Ausscheiden durch freiwilliges Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol oder Aether in schönen, aromatisch riechenden und brennend schmeckenden Tafeln krystallisirt. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren erhält man diese Substanz ganz rein. Sie ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 50° C., sublimirt bei höherer Temperatur und wird durch Mineralsäuren nicht angegriffen. Nach diesen Eigenschaften ist diese Substanz mit der von Löwig durch Einwirkung von Brom auf Alkohol und auf Aether erhaltenen identisch. Zum Zweck der Analyse wurde sie über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet; die Formel C_2Br_4 wurde durch die Bestimmung sowohl des Kohlenstoff- als des Bromgehalts festgestellt. Das vierfach-gebromte Aethylen entsteht bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens gemäfs der Gleichung :

$$C_2HBr_5 + KHO = C_2Br_4 + KBr + H_2O.$$

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche wurden in Prof. A. W. Hofmann's Laboratorium angestellt.

Darstellung des Phosphorsulfochlorides (PS_2Cl_3); nach *E. Baudrimont* *).

Phosphorsulfochlorid läfst sich am Besten darstellen durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelantimon :

$$3\,PCl_5 + 2\,SbS_3 = 3\,PS_2Cl_3 + 2\,SbCl_3.$$

In einen Ballon von 2 bis 3 Liter Inhalt bringt man etwa 30 Grm. trocknen Phosphor, welchen man, nach vorgängiger Vertreibung der atmosphärischen Luft mittelst trockener Kohlensäure, durch Einleiten von trockenem Chlorgas zu Phosphorsuperchlorid umwandelt. Der dann geschlossene Kolben wird an einem Ort, wo Zugluft vor dem Einathmen schädlicher Dämpfe schützt, geöffnet, das darin überschüssig enthaltene Chlorgas mittelst eines Blasbalgs ausgetrieben und dann 115 Grm. gepulvertes Schwefelantimon in kleinen Portionen, so dafs jedesmal die Einwirkung der zuletzt zugesetzten Portion abgewartet wird, zugesetzt; durch stetes Umschütteln ist die Ablösung des an den Wandungen des Ballons haftenden Phosphorsuperchlorids durch die sich bildende Flüssigkeit und die Vollendung der Einwirkung zu befördern. Es wird dann die resultirende Flüssigkeit noch warm in eine trockene Retorte gegossen, das bei der Destillation bei 125 bis 135^0 Uebergehende aufgesammelt, zur Beseitigung von etwas Chlorantimon, Phosphoroxychlorid und Chlorarsen (auf Verunreinigungen des angewendeten Schwefelantimons beruhend) gut abgekühlt mit verdünnter Schwe-

*) Im Auszug aus Compt. rend. LIII, 468.

felnatriumlösung versetzt und umgeschüttelt, das vom entstehenden Niederschlag und der überstehenden wässerigen Schichte alsbald getrennte Phosphorsulfochlorid durch Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, dann durch etwas Amianth in eine trockene Retorte filtrirt und rectificirt. So erhält man etwa 120 Grm. reines Phosphorsulfochlorid, das vor dem Zutritt feuchter Luft wohlgeschützt aufzubewahren ist. Baudrimont fand für diese Verbindung, deren Dämpfe auf die Augen und die Respirationsorgane heftig einwirken, den Siedepunkt 124°,25, das spec. Gewicht = 1,631 bei 22°. Mit der Untersuchung der Einwirkung desselben auf verschiedene organische Substanzen ist Baudrimont beschäftigt.

Vorkommen des Guanin's an den Schuppen des Weifsfisches;

nach *Barreswil.*

Bekanntlich erhalten diejenigen Glasperlen, welche die natürlichen Perlen nachahmen, auf der Innenseite einen Ueberzug von s. g. Perlessenz, einer mit Ammoniak und Hausenblase versetzten Infusion der Schuppen des Weifsfisches. Wie Barreswil *) ankündigt, ist die in dieser Infusion enthaltene weifse perlglänzende Substanz identisch mit Unger's *Guanin.*

---

*) Compt. rend. LIII, 246.

Ausgegeben den 24. März 1862.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

7. Ueber einige Derivate der Benzoësäure und Hippursäure;

von Dr. *Robert Otto*.

Die Chlorsubstitute der Hippursäure wurden bis jetzt noch keiner genaueren Untersuchung unterworfen, jedoch sind einzelne einschlagende Reactionen bereits angestellt worden.

Gasförmiges Chlor verändert die wässerige Lösung der Säure nicht, beim Kochen mit Chlorkalk soll, nach Liebig, Zersetzung eintreten. Auch beim Behandeln einer verdünnten alkalischen Lösung mit Chlorgas resultiren keine Substitutionsproducte, sondern die Hippursäure wird in ähnlicher Weise wie durch salpetrige Säure in Stickgas und Benzoglycolsäure zerlegt.

Trägt man jedoch in ein Gemisch von Hippursäure und Salzsäure chlorsaures Kalium ein, so bilden sich Chlorsubstitutionsproducte, deren Chlorgehalt theils von der Menge des angewandten chlorsauren Kaliums, theils aber auch von dem

Grade der Erwärmung während der Operation abhängig ist *). Mehr als 2 At. H lassen sich aber nicht im zerstreuten Lichte durch Chlor ersetzen, die Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium mag noch so lange fortgesetzt werden.

Zu den Versuchen diente rohe Hippursäure. Diese wurde in einem geräumigen Kolben mit Salzsäure übergossen und nach und nach in kleinen Mengen chlorsaures Kalium eingetragen. Die Reaction ging, von einem anfänglichen starken Schäumen abgesehen, ruhig und ohne bemerkbare Wärmeentwickelung vor sich, und wurde von Zeit zu Zeit durch gelindes Erwärmen unterstützt. Erhitzt man zu stark oder trägt zu grofse Mengen des Kaliumsalzes auf einmal ein, so entstehen leicht Explosionen, die ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes zur Folge haben. Nachdem die ganze Menge des Kaliumsalzes eingetragen war, wurde noch einmal zum Sieden erhitzt und das Gefäfs schnell vom Feuer erhitzt, worauf sich beim Erkalten die Chlorsubstitutionsproducte in Form einer öligen, gelblich gefärbten Masse am Boden ablagerten. Die Mutterlauge wurde abgegossen und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Salze mehr auszog.

Durch Auskochen mit heifsem Wasser, worin die zweifach-gechlorte Säure bei Weitem unlöslicher ist, als die einfach-gechlorte, oder auch durch Neutralisation mit Kalkmilch und mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren der Calcium-

*) Während einmal bei Anwendung von 100 Grm. Hippursäure, 900 Grm. Salzsäure, 280 Grm. chlorsaurem Kalium und rascher Leitung der Operation fast reine einfach-gechlorte Säure erhalten wurde, resultirte ein zweites Mal bei Anwendung von 300 Grm. Hippursäure, 1800 Grm. Salzsäure, 480 Grm. Kaliumsalz und langsamem Gange der Reaction, aber stärkerer Erwärmung, fast reine zweifach-gechlorte Säure, ein drittes Mal endlich bei Beobachtung derselben Verhältnisse ein Product, dessen Chlorgehalt in der Mitte lag.

salze gelang es, die Substitutionsproducte von einander zu trennen.

Monochlorhippursäure.

Die Lösung der aus dem Calciumsalz abgeschiedenen Säure in Weingeist wurde mit Thierkohle entfärbt, bei gelinder Temperatur verdunstet und schliefslich im Vacuo neben Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,4005 Grm. gaben bei der Verbrennung*) 0,7416 Grm. Kohlensäure und 0,1540 Grm. Wasser = 0,2022 Є und 0,0171 H.

II. 0,2397 Grm. gaben 0,4398 Grm. Kohlensäure und 0,0870 Grm. Wasser = 0,1199 Є und 0,0096 H.

Hieraus ergiebt sich für die einfach-gechlorte Hippursäure die Formel $Є_9H_8ClNΘ_3$.

	Berechnet		Versuch	
			I.	II.
$Є_9$	108	50,59	50,50	50,03
H_8	8	3,75	4,27	4,03
Cl	35,5	16,62	—	—
N	14	6,56	—	—
$Θ_3$	48	22,48	—	—
	213,5	100,00.		

Die Monochlorhippursäure krystallisirt nicht. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine zähe, schwach gelblich gefärbte, geruchlose Masse, die blaues Lackmuspapier röthet, in wenig kochendem Wasser zu einem dünnflüssigen Oele schmilzt, in einer gröfseren Menge desselben sich löst, welche Lösung sich beim Erkalten milchig trübt. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether kann sie in jedem Verhältnisse gemischt und daraus durch Wasser wieder abgeschieden werden. Säuren fällen sie aus ihren Salzen ölförmig.

---

*) Die Verbrennung wurde immer, wenn es nicht anders angegeben ist, mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt.

Beim Kochen mit Wasser erleidet sie keine Zersetzung. Salpetersäure löst sie, Wasser scheidet sie unverändert wieder ab. Aetzende Alkalien in concentrirter Lösung wirken beim Kochen verändernd ein, die Flüssigkeit färbt sich braun und es setzen sich dunkelgefärbte harzige oder humusartige Producte ab.

Auf dem Platinbleche erhitzt verbrennt sie mit stark rufsender leuchtender Flamme, unter Ausstofsung saurer, widrig riechender Dämpfe, und hinterläfst eine reichliche, leicht verbrennliche Kohle.

Natrium- und *Kaliumsalz* sind nicht, oder schwierig krystallisirbar.

Neutralisirt man eine Lösung der Säure in verdünntem Weingeist zur Hälfte mit kohlensaurem Natrium, so erhält man beim Verdunsten ein in hübschen concentrisch gruppirten Nadeln anschiefsendes Salz, dessen Formel als $C_9H_7NaClNO_3$, $C_9H_8ClNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ betrachtet werden kann..

0,2155 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3735 Grm. Kohlensäure und 0,0840 Grm. Wasser = 0,1018 C und 0,0093 H oder 47,26 pC. C und 4,22 pC. H.

Die Formel verlangt 47,18 pC. C und 3,49 pC. H.

Ammonium-Salz. — Die ammoniakalische Lösung der Säure verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, beim Eindampfen im Wasserbade bleibt reine Säure zurück.

Calcium-Salz. — Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit Kalkmilch neutralisirt, wobei die ganze Masse zu einem Krystallbreie erstarrte und der überschüssige Kalk durch Kohlensäure in siedend heifser Lösung ausgefällt wurde. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle wurde es in kleinen glänzenden Schüppchen erhalten.

Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2040 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2995 Kohlensäure und 0,0840 Grm. Wasser = 0,0816 C und 0,0093 H.

II. 0,1665 Grm. gaben 0,0400 Grm SCa_2O_4 = 0,0117 Ca.

III. 0,1400 Grm. gaben 0,0345 Grm. SCa_2O_4 = 0,0101 Ca.

IV. 0,2170 Grm. gaben 0,0523 Grm. SCa_2O_4 = 0,0154 Ca.

V. 0,1942 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0,009826 Stickstoff.

VI. 0,1685 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,0930 Grm. AgCl = 0,0230 Cl.

VII. 0,1960 Grm. verloren bei 100° C. 0,0260 Wasser = 13,26 pC. H_2O.

Hiernach berechnet sich die Formel für das monochlorhippursaure Calcium zu $C_9H_7CaClNO_3 + 2H_2O$.

	Berechnet		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_9	108	40,22	40,04	—	—	—	—	—
H_{11}	11	4,09	4,57	—	—	—	—	—
Ca	20	7,45	—	7,06	7,24	7,09	—	—
Cl	35,5	13,22	—	—	—	—	—	13,05
N	14	5,22	—	—	—	—	5,06	—
O_5	80	29,80	—	—	—	—	—	—
	268,5	100,00.						

$2H_2O$ = 13,44 pC. H_2O; gefunden : 13,26 pC. H_2O. (VII.)

Silber-Salz. — Silberlösung fällt es aus der Lösung des Calciumsalzes als schweren weifsen Niederschlag, der am Lichte sich nicht verändert und beim Kochen nicht zersetzt wird. Er löst sich etwas in kaltem Wasser und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung in kleinen weifsen undeutlichen Krystallen.

Blei-Salz. — Die in wässerigem Alkohol gelöste Säure wird mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt und der entstandene Niederschlag sogleich mit der Mutterlauge zum Sieden erhitzt, wobei sich eine braune, amorphe Masse (vielleicht ein basisches Salz) abscheidet. Beim Erkalten krystallisirt das Bleisalz in weifsen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle und etwas freier

Säure, um die Bildung von basischen Salzen zu verhüten, vollends reinigt.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser und schmilzt bei 100 bis 120° C. zu einer gelblichen, gummiartig eintrocknenden Masse.

I. 0,1665 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,0790 SPb_2O_4 = 0,0540 Pb.

II. 0,2030 Grm. gaben 0,0970 SPb_2O_4 = 0,0663 Pb.

Hieraus berechnet sich die Formel des monochlorhippursauren Bleies zu $C_9H_7PbClNO_3$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	—	—	—
H_7	7	—	—	—
Pb	104	32,86	32,46	32,69
Cl	35,5	—	—	—
N	14	—	—	—
O_3	48	—	—	—
	316,5.			

Bichlorhippursäure.

Man erhält dieselbe, wie schon oben angegeben wurde, wenn man Hippursäure in zerstreutem Lichte anhaltend mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt. Die aus dem Calciumsalze abgeschiedene Säure wurde in gleicher Weise, wie die einfach-gechlorte, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und im Vacuo neben Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,3373 Grm. gaben 0,5418 Grm. Kohlensäure und 0,1040 Grm. Wasser = 0,1477 C und 0,0115 H.

Hiernach ist die Formel der Bichlorhippursäure $C_9H_7Cl_2NO_3$.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	43,55	43,80
H_7	7	2,82	3,42
Cl_2	71	28,63	—
N	14	5,65	—
O_3	48	19,35	—
	248	100,00.	

Die Bichlorhippursäure gleicht in ihren wesentlichen Eigenschaften sehr der einfach-gechlorten, unterscheidet sich jedoch von dieser dadurch, dafs sie bei längerem Stehen an der Luft oder schneller unter Wasser nach und nach in eine weiche, körnig-krystallinische Masse übergeht, wahrscheinlich indem Wasseraufnahme stattfindet, denn im Vacuo neben Schwefelsäure krystallisirt sie nicht. Die gebildeten Krystalle zerfliefsen bei gelindem Erwärmen wieder. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, zeigt sie auf circa 60° C. erwärmt einen eigenthümlich aromatischen, dem Terpentinharze nicht unähnlichen Geruch.

Kaltes Wasser löst sie kaum, kochendes in weit geringerer Menge als die Monochlorhippursäure. Mit Aether und Alkohol ist sie in jedem Verhältnisse mischbar. Salpetersäure löst sie unverändert. Aetzende Alkalien zersetzen sie theilweise unter denselben Erscheinungen, wie die einfach-gechlorte Säure.

Auf dem Platinbleche verbrennt sie mit leuchtender rufsender Flamme und hinterläfst eine reichliche, leicht verbrennbare Kohle.

Durch Behandlung der Säure mit Natriumamalgam habe ich kein chlorfreies Product — Hippursäure — erhalten können.

Natrium- und Kaliumsalz sind leicht löslich. Das Natriumsalz, durch Neutralisation der alkoholischen Säurelösung mit Natriumcarbonat dargestellt, bildet kleine warzenförmige, farblose weiche Krystalle, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Säuren.

Zur Analyse diente lufttrockenes Salz.

I. 0,4125 Grm. verloren bei 100°C. 0,0235 Grm. H_2O.

II. 0,3800 Grm. gaben 0,0870 SNa_2O_4 = 0,0281 Na.

Hiernach erhält das bichlorhippursaure Natrium die Formel : $C_9H_6NaCl_2NO_3 + H_2O$.

	Berechnet	Versuch
Na	7,98 pC.	7,41 pC.
$H_2\Theta$	6,25 pC.	5,69 pC.

Ammonium-Salz. — Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure kann nicht ohne Ammoniakverlust eingedampft werden, beim Verdunsten bleibt reine Säure zurück.

Calcium-Salz. — Wie das entsprechende Salz der einfach-gechlorten Säure dargestellt, bildet es, je nachdem es aus heifser concentrirter Lösung, oder aus verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur anschiefst, entweder harte weifse Krusten, oder kleine concentrisch gruppirte Nadeln, die verschiedenen Wassergehalt besitzen.

Zur Analyse diente bei 100° C. getrocknetes wasserfreies Salz.

I. 0,2090 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3113 Grm. Kohlensäure und 0,0450 Grm. Wasser = 0,0849 Θ und 0,0050 H.

II. 0,1383 Grm. gaben 0,0340 Grm. $SCa_2\Theta_4$ = 0,0100 Ca.

III. 0,1368 Grm. gaben 0,0340 Grm. $SCa_2\Theta_4$ = 0,0100 Ca.

IV. 0,1563 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,1678 Grm. AgCl = 0,0415 Cl.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
Θ_9	108	40,45	40,62	—	—	—
H_6	6	2,25	2,39	—	—	—
Ca	20	7,49	—	7,23	7,31	—
Cl_2	71	26,59	—	—	—	26,56
N	14	5,24	—	—	—	—
Θ_3	48	17,98	—	—	—	—
	267	100,00.				

I. Langsam bei gewöhnlicher Temperatur aus verdünnter Lösung krystallisirt. Nadeln.

0,3465 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. getrocknet 0,0937 $H_2\Theta$.

II. Bei circa 60° C. erhalten. Nadeln.

0,5830 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,1370 Grm. $H_2\Theta$.

III. Aus kochender Lösung dargestellt. Rinden.

0,4766 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. getrocknet 0,0638 $H_2\Theta$.

			Versuch	
$C_9H_6CaCl_2N\Theta_3$ +	$5\,H_2\Theta$	verlangt 28,01 pC. $H_2\Theta$	27,06	I.
„ „ „ +	$4^1/_2\,H_2\Theta$	„ 23,28 „ „	23,49	II.
„ „ „ +	$2^1/_2\,H_2\Theta$	„ 14,42 „ „	13,38	III.

Baryum-Salz. — Wie das Calcium-Salz dargestellt, krystallisirt es aus verdünntem Alkohol in kleinen concentrisch gruppirten Nadeln.

Zur Analyse diente bei 100° C. getrocknetes wasserfreies Salz.

I. 0,2140 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2705 Grm. Kohlensäure und 0,0375 Grm. Wasser = 0,0737 C und 0,0041 H.

II. 0,0980 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,0890 AgCl = 0,02201 Cl.

III. 0,1345 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,0495 $SBa_2\Theta_4$ = 0,0291 Ba.

IV. 0,1645 Grm. lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2060 Kohlensäure und 0,0305 Wasser = 0,05618 C und 0,00338 H.

V. 0,2250 Grm. gaben 0,0825 $SBa_2\Theta_4$ = 0,0485 Ba.

VI. 0,4080 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0335 Grm. Wasser.

VII. 0,2295 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0205 Grm. Wasser.

Das bichlorhippursaure Baryum erhält hiernach die Formel $C_9H_6BaCl_2N\Theta_3 + 1^1/_2\,H_2\Theta$.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	108	34,23	34,47	—	—	34,15	—
H_6	6	1,90	1,94	—	—	2,06	—
Ba	68,5	21,72	—	—	21,63	—	21,55
Cl_2	71	22,50	—	22,46	—	—	—
N	14	4,44	—	—	—	—	—
Θ_3	48	15,21	—	—	—	—	—
	315,5	100,00.					

	Versuch	
	VI.	VII.
$1^1/_2\,H_2\Theta$ soll = 7,88 pC. $H_2\Theta$	8,21	8,93.

Silber-Salz. — Durch Fällung der concentrirten Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten; bildet einen schweren weifsen Niederschlag, der sich am Lichte nicht verändert, sich etwas in kaltem, leichter in kochendem Wasser ohne Zersetzung löst und sich aus dieser Lösung in kleinen undeutlichen, blumenkohlartigen Krystallen ausscheidet.

0,1570 Grm. bei 100° C. getrocknet gaben 0,0640 Grm. AgCl = 0,0481 Ag = 30,67 pC. Ag.

Die Formel $C_9H_6AgCl_2NO_3$ verlangt 30,42 pC. Ag.

Blei-Salze : I. *neutrales.* — Die Lösung des Calcium-Salzes wurde in der Kälte mit Bleiacetat gefällt, der entstandene weifse schwere Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz löst sich etwas in kaltem Wasser und schiefst beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kleinen weifsen warzenförmigen Krystallen an.

Zur Analyse diente das durch directe Fällung erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete Salz :

I. 0,2220 Grm. gaben 0,0860 SPb_2O_4 = 0,0588 Pb.

II. 0,0985 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet 0,0090 Grm. H_2O.

Hiernach berechnet sich die Formel für das neutrale bichlorhippursaure Blei zu $C_9H_6PbCl_2NO_3 + 2 H_2O$.

		Versuch	
		I.	II.
Die Formel verlangt :	26,87 pC. Pb	26,50	—
	9,30 pC. H_2O	—	9,14

II. *basisches.* — Fällt man die Lösung der Bichlorhippursäure mit Bleiacetat und erhitzt zum Sieden, so schmilzt der entstandene weifse Niederschlag zu einer gelblichen Masse zusammen, welche beim Erkalten anfangs zähe wird, dann amorph erstarrt. Sie ist ein Gemenge verschiedener basischer Salze, löst sich nicht in kaltem, kaum in kochendem Wasser, wohl aber in kochendem absolutem Alkohol, aus welchem sie sich jedoch selbst bei ganz allmäliger Abküh-

lung der Lösung stets wieder entweder amorph, oder in undeutlichen Krystallen von schmutziggelber Farbe ausscheidet, die auch durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle nicht weifs erhalten werden konnten.

Wie die folgenden Bestimmungen ausweisen, kommt die Zusammensetzung im trockenen Zustande der Formel $4(C_9H_6PbCl_2NO_3) + Pb_2O$ am nächsten.

Zur Analyse diente wasserfreies, bei 100° C. getrocknetes Salz :

I. 0,2090 Grm. gaben 0,1075 SPb_2O_4, Pb = 0,0735 = 35,26 pC. Pb.
II. 0,1520 „ „ 0,0813 SPb_2O_4, Pb = 0,0556 = 36,59 pC. Pb.
III. 0,1980 „ „ 0,1055 SPb_2O_4, Pb = 0,0721 = 36,45 pC. Pb.
IV. 0,2068 „ „ 0,1110 SPb_2O_4, Pb = 0,0759 = 36,72 pC. Pb.
V. 0,2090 „ „ 0,1155 SPb_2O_4, Pb = 0,0790 = 37,81 pC. Pb.
VI. 0,2505 Grm. mit Kalk geglüht = 0,182 AgCl. Cl = 0,045 = 17,97 pC.

Die Formel $4(C_9H_6PbCl_2NO_3) + Pb_2O$ verlangt 38,33 pC. Pb.

0,3755 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0235 Grm. H_2O = 6,23 pC. H_2O.

$4(C_9H_6PbCl_2NO_3) + Pb_2O + 6H_2O$ = 6,22 pC. H_2O.

Aethyl-Aether. — Die erwärmte Lösung der Säure in absolutem Alkohol wird mit Salzsäure gesättigt und mehrere Stunden im Wasserbade digerirt. Der entstandene Aether nach Verjagung des überschüssigen Weingeistes mit Wasser und wenig kohlensaurem Natrium gewaschen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Thierkohle entfärbt, mit Chlorcalcium entwässert und dann in gelinder Wärme, schliefslich im Vacuo neben Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,5690 Grm. lieferten 0,9929 Grm. Kohlensäure und 0,2255 Grm. Wasser = 0,0270 C und 0,0250 H.

II. 0,4140 Grm. lieferten 0,720 Kohlensäure und 0,1585 Grm. Wasser = 0,1963 C und 0,0176 H.

III. 0,6812 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,6960 AgCl = 0,1721 Cl.

Hiernach erhält der Bichlorhippursäure-Aethyläther die Formel $\left.\begin{matrix} C_9H_6Cl_2NO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	132	47,83	47,59	47,42	—
H_{11}	11	3,99	4,40	4,25	—
Cl_2	71	25,72	—	—	25,27
N	14	5,07	—	—	—
O_3	48	17,39	—	—	—
	276	100,00.			

Der Bichlorhippursäure-Aethyläther bildet ein gelblich gefärbtes, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges, in höherer Temperatur dünnflüssiges Oel, das schwerer als Wasser ist und einen eigenthümlichen, entfernt an Chlorbenzoësäure-Aether erinnernden Geruch besitzt.

In kaltem und heifsem Wasser ist er kaum löslich, mit Aether und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar, und daraus durch Wasser wieder fällbar.

Er kann nicht unzersetzt destillirt werden. Auf dem Platinbleche verbrennt er mit leuchtender rufsender Flamme.

Anhangsweise möge hier die Analyse eines Salzes Platz finden, welches ich bei einem Versuche ein Gemisch von ein- und zweifach-gechlorter Säure durch Krystallisation der Calciumsalze zu trennen erhielt und dessen Zusammensetzung die des anderthalbfach-gechlorten hippursauren Calciums ist.

Bei 100° C. getrocknet :

I. 0,1820 Grm. gaben 0,0485 Grm. SCa_2O_4 = 0,01426 Ca.

II. 0,1190 Grm. gaben 0,0320 Grm. SCa_2O_4 = 0,00941 Ca.

III. 0,1293 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,1118 Grm. AgCl = 0,0276 Cl.

IV. 0,1600 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2585 Grm. Kohlensäure = 0,07050 Kohlenstoff.

V. 0,1705 Grm. gaben 0,2730 Grm. Kohlensäure und 0,0420 Grm. Wasser = 0,0744 C und 0,0046 H.

VI. 0,2683 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. getrocknet 0,0398 $H_2\Theta$.

Hiernach erhält das Salz die Formel :

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Θ_{18}	216	43,24	—	—	—	44,06	43,66
H_{13}	13	2,62	—	—	—	—	2,73
Ca_2	40	8,00	7,83	7,91	—	—	—
Cl_3	106,5	21,32	—	—	21,39	—	—
N_2	28	5,61	—	—	—	—	—
Θ_6	96	19,21	—	—	—	—	—
	499,5	100,00.					

5 $H_2\Theta$ verlangt 15,27 pC. $H_2\Theta$ (gefunden 14,86 pC.).

Das Calciumsalz bildete kleine, kugelig zusammengehäufte Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und Weingeist löslich.

Für die Ansicht, dafs das Salz kein zufälliges Gemisch, sondern eine chemische Verbindung sei, scheint der Umstand zu sprechen, dafs zwei aus seiner Lösung nach einander gefällte Silberniederschläge in ihrer Zusammensetzung nicht differirten.

I. Erste Fällung :

0,2620 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,111 Chlorsilber = 0,0835 Ag = 31,88 pC. Ag.

II. Zweite Fällung :

0,2630 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferten 0,111 Chlorsilber = 0,0835 Ag = 31,76 pC. Ag.

$\Theta_{18}H_{13}Ag_2Cl_3N_2\Theta_6$ fordert 31,97 pC. Ag (gef. 31,88 pC.; 31,76 pC. Ag).

Das Silbersalz löste sich etwas in kaltem, leichter in heifsem Wasser ohne Zersetzung und krystallisirte aus der Lösung in kleinen blumenkohlartigen Gebilden. Am Lichte verändert es sich nicht.

Einwirkung von Salzsäure auf Chlorhippursäure.

Wird gechlorte Hippursäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, so zerfällt sie in Glycocoll und die Chlorsubstitute der Benzoësäure.

Man kocht sie mit einer hinreichenden Menge Salzsäure zwei bis vier Stunden, indem man die abdestillirte Salzsäure von Zeit zu Zeit erneuert. Die nach beendigter Zersetzung und dem Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirte Säure (Chlorbenzoësäure), welche sich theils in der Retorte, theils in der Vorlage befindet, reinigt man durch Ueberführung in das Calcium- oder Ammoniumsalz und Fällung mit Salzsäure. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ist sie eine schneeweifse lockere krystallinische Masse.

Die bei einem Versuche aus einem Gemische von ein- und zweifach-gechlorter Hippursäure erhaltene, bei 80° C. getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,2440 Grm. gaben 0,4550 Grm. Kohlensäure und 0,0680 Grm. Wasser = 0,12409 C und 0,0075 H.

II. 0,1390 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,1560 AgCl = 0,0385 Cl.

Die Zahlen halten die Mitte zwischen den für die Mono- und Bichlorbenzoësäure sich berechnenden Werthen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Monochlorbenzoësäure $C_7H_5ClO_2$	gefunden	Bichlorbenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_2$
C	53,67	50,85	43,98
H	3,20	3,09	2,09
Cl	22,68	27,76	37,17
O	20,45	—	16,75
	100,00		100,00.

0,2748 Grm. des aus dieser Säure dargestellten Silbersalzes gaben 0,1450 Grm. AgCl = 0,1091 Ag.

	berechnet	gefunden
$C_7H_4AgClO_2$	41,01 pC. Ag	36,69 pC. Ag.
$C_7H_3AgCl_2O_2$	36,24 „ „	

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs die untersuchte Säure aus einem Gemische von ein- und zweifach-gechlorter Benzoësäure bestand.

Die Nachweisung des Glycins geschah in folgender Weise :

Die von der Chlorbenzoësäure abfiltrirte, das salzsaure Glycocoll enthaltende Flüssigkeit wurde zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Ammoniak übersättigt, sodann mit dem vierfachen Volumen starken Weingeistes vermischt, worauf sich in einiger Zeit das Glycocoll in Form eines krystallinischen, gelblich gefärbten Pulvers abschied; dieses wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, dann aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die so dargestellten farblosen Krystalle wurden über Schwefelsäure getrocknet :

0,3980 Grm. gaben 0,4632 Grm. Kohlensäure und 0,2428 Grm. Wasser = 0,126 Є und 0,0269 H.

	Berechnet		Gefunden
$Є_2$	24	32,00	31,74
H_5	5	6,67	6,77
N	14	—	—
$Θ_2$	32	—	—
	75.		

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Gemisches von ein- und zweifach-gechlorter Benzoësäure gelingt es, die Bichlorbenzoësäure von der in Wasser viel leichter löslichen Monochlorbenzoësäure zu trennen. Derselbe Zweck wird durch partielle Fällung mit Bleizucker erreicht.

Monochlorbenzoësäure.

Die Analyse der bei 80° C. getrockneten Säure lieferte folgende Resultate :

I. 0,2339 Grm. gaben 0,4590 Grm. Kohlensäure und 0,0690 Grm. Wasser = 0,12518 Ꞓ und 0,0076 H.

II. 0,2730 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,250 Grm. Chlorsilber = 0,0618 Cl,

woraus sich die Formel $Ꞓ_7H_5ClΘ_2$ berechnet.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$Ꞓ_7$	84	53,67	53,52	—
H_5	5	3,20	3,28	—
Cl	35,5	22,68	—	22,65
$Θ_2$	32	20,45	—	—
	156,5	100,00.		

Schon eine oberflächliche Betrachtung der physikalischen Eigenschaften dieser Säure unterscheidet sie von der von Limpricht und v. Uslar durch Zersetzung des Sulfobenzoylchlorids erhaltenen auf das Bestimmteste. Während diese auch durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle ihre Säure nie in deutlichen farblosen Krystallen erhalten konnten (eine Beobachtung, die Kolbe und Lautemann *) in ihrer Abhandlung über die Basicität der Salicylsäure, sowie Kekulé **) bestätigt haben), gelingt es leicht, durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser ohne Zusatz von Thierkohle die aus Hippursäure gewonnene in schneeweifsen deutlichen Nadeln darzustellen.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Säure durch Behandlung mit Natriumamalgam in ein chlorfreies Product übergeführt wird (siehe unten), welches in allen wesentlichen Eigenschaften mit der von Kolbe und Lautemann aus der Salicylsäure erhaltenen, von der gewöhnlichen Benzoësäure abweichenden, von ihnen Salylsäure genannten Säure übereinstimmt; ferner der schon bei 127 bis 128° C. ***)

*) Diese Annalen CXV, 183.

**) Ebendas. CXVII, 148.

***) Alle Schmelzpunktsbestimmungen sind uncorrigirte.

liegende Schmelzpunkt, die gröſsere Löslichkeit in Wasser, sowie endlich die Eigenschaften der aus ihr dargestellten Nitroverbindung bestimmen mich, dieselbe als eine von der eigentlichen Chlorbenzoësäure verschiedene besondere isomere Modification anzusprechen.

Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, schmilzt in heiſsem vor ihrer Lösung zu einem klaren gelblichen Oele, und giebt eine Lösung, die beim Erkalten auf Augenblicke milchig trübe, bald wieder klar wird, indem sich die Säure in Form einer lockeren schneeweiſsen Krystallmasse ausscheidet. Sie sublimirt unzersetzt in dünnen, der Benzoësäure ähnlich schillernden Blättchen. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich.

Mit Eisenchlorid giebt sie einen gelblichen Niederschlag, mit Alkalien gekocht bleibt sie unverändert, mit Kaliumhydrat geschmolzen entsteht Salicylsäure, wie die violette Färbung mit Eisenchlorid zeigt.

In Alkohol und Aether, namentlich in letzterem, ist sie sehr leicht löslich.

Baryumsalz. — Es wurde durch Neutralisation der Lösung der Monochlorbenzoësäure mit Baryumhydrat dargestellt und krystallisirte aus verdünntem Weingeist in kleinen farblosen glänzenden Nadeln, welche in heiſsem Wasser und Weingeist leicht löslich waren.

I. 0,5075 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0675 Grm. $H_2\Theta$.

II. 0,4470 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0575 Grm. $H_2\Theta$.

III. 0,7830 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,1060 Grm. $H_2\Theta$.

IV. 0,5400 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0735 Grm. $H_2\Theta$.

V. 0,2530 Grm. trockenes Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3433 Grm. Kohlensäure und 0,0496 Grm. Wasser = 0,0936 Θ und 0,0055 H.

VI. 0,2748 Grm. desgl. lieferten 0,3770 Grm. Kohlensäure und 0,0480 Grm. Wasser = 0,1025 Є und 0,0053 H.

VII. 0,2220 Grm. desgl. gaben 0,1145 Grm. $SBa_2\Theta_4$ = 0,0673 Ba.

VIII. 0,1337 Grm. desgl. gaben 0,0676 Grm. $SBa\Theta_4$ = 0,0397 Ba.

XI. 0,1650 Grm. desgl. lieferten mit Kalk geglüht 0,1016 Grm. Chlorsilber = 0,02513 Cl.

Hieraus ergiebt sich für das monochlorbenzoësaure Baryum die Formel $C_7H_4BaCl\Theta_2 + 2H_2\Theta$.

	Berechnet		Gefunden				
			V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C_7	84	37,50	37,02	37,41	—	—	—
H_4	4	1,79	2,17	1,94	—	—	—
Ba	68,5	30,58	—	—	30,32	29,72	—
Cl	35,5	15,84	—	—	—	—	15,23
Θ_2	32	14,29	—	—	—	—	—
	224	100,00.					

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
$2H_2\Theta$ fordern 13,84 pC. $H_2\Theta$.	13,30	12,86	13,53	13,61.

Das von Limpricht und v. Uslar aus der Salicylsäure dargestellte chlorbenzoësaure Baryum krystallisirte ohne Krystallwasser; nach Kekulé ist nur das aus wässeriger Lösung erhaltene wasserfrei, aus alkoholischer Lösung ausgeschieden enthält es 1 Molecul Krystallwasser.

Nitromonochlorbenzoësäure.

Die Monochlorbenzoësäure löst sich leicht in reiner rauchender Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht). Nach einigen Tagen scheidet sich die Nitroverbindung in kleinen derben weifsen Nadeln aus. Vermischt man die Lösung mit Wasser, so findet keine augenblickliche Fällung statt, nach einigem Stehen krystallisirt jedoch der letzte Rest gelöster Säure aus.

Die Nitromonochlorbenzoësäure ist in kaltem Wasser äufserst wenig löslich, leichter in kochendem, ohne vorher

zu schmelzen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in kleinen weifsen verfilzten Nadeln. Für sich erhitzt schmilzt sie bei 205° C. (?).

Silbersalz. — Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Säure mittelst salpetersauren Silbers erhalten, bildet es einen schweren weifsen Niederschlag, der sich am Lichte nicht schwärzt, beim Kochen mit Wasser sich ohne Zersetzung etwas löst und aus dieser Lösung in kleinen weifsen platten Krystallen anschiefst.

0,2146 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,100 Grm. Chlorsilber = 0,0752 Silber = 35,07 pC. Ag.

Die Formel $G_7H_3AgCl(NO_2)O_2$ fordert 35,01 pC. Ag.

Bichlorbenzoësäure.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0,1388 Grm. gaben 0,2240 Grm. Kohlensäure und 0,0280 Grm. Wasser = 0,06109 G und 0,0311 H.

II. 0,0833 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,1253 Grm. Chlorsilber = 0,0309 Cl.

III. 0,1600 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,238 AgCl = 0,0588 Cl.

Hieraus berechnet sich für die Bichlorbenzoësäure die Formel $G_7H_4Cl_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
G_7	84	43,98	44,01	—	—
H_4	4	2,09	2,24	—	—
Cl_2	71	37,17	—	37,21	36,78
O_2	32	16,76	—	—	—
	191	100,00.			

Die Bichlorbenzoësäure gleicht in ihren Eigenschaften ziemlich der einfach-gechlorten Säure.

In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, kochendes Wasser löst sie in geringerer Menge als die Monochlorben-

zoësäure unter denselben Erscheinungen. Sie schmilzt bei 196°,5 bis 197° C.

Sie sublimirt ohne Zersetzung und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Mit Eisenchlorid erzeugt sie einen gelben Niederschlag; an kochende Alkalien giebt sie kein Chlor ab, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat bildet sie Salicylsäure.

Baryumsalz. — Durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhalten, krystallisirte es je nach der Concentration der Flüssigkeit bald in kugelig oder büschelförmig zusammengehäuften Nadeln, bald in undeutlichen harten warzenartigen Formen oder Rinden.

I. 0,1540 Grm. bei 110° C. getrocknetes Salz gaben 0,070 SBa_2O_4 = 0,04115 Ba.

II. 0,2724 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,0280 H_2O.

III. 0,4649 Grm. verloren 0,0493 H_2O.

	Gefunden	
	I.	
Die Formel $C_7H_3BaCl_2O_2$ verlangt 26,49 Ba.	26,72	
Die Formel $C_7H_3BaCl_2O_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ verlangt	II.	III.
9,46 H_2O.	10,27	10,60.

Calciumsalz. — Es wurde wie das Baryumsalz durch Auflösen der Säure in Kalkwasser, Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure in siedend heifser Lösung dargestellt; aus der durch Eindampfen stark concentrirten Lösung krystallisirte es in harten warzenförmigen Krystallen. Es ist bei weitem leichter löslich als das Baryumsalz.

I. 0,1625 Grm. bei 110° C. getrocknetes Salz lieferten 0,0535 SCa_2O_4 = 0,0157 Ca.

II. 0,4186 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,0346 H_2O.

Hieraus berechnet sich die Formel des bichlorbenzoësauren Calciums zu $C_7H_3CaCl_2O_2 + H_2O$.

		Gefunden
Die Formel verlangt	9,52 pC. Ca	9,68
	7,89 pC. H_2O	8,26.

Silbersalz. — Durch Fällung der Lösung des Calciumsalzes mit Silberlösung erhalten, bildet es einen schweren weifsen Niederschlag, der sich etwas in kaltem Wasser, mehr in kochendem ohne Zersetzung löst und aus dieser Lösung in kleinen undeutlichen blumenkohlartigen Formen krystallisirt. Am Lichte schwärzt es sich nicht.

0,2250 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,1075 Grm. Chlorsilber = 0,0809 Silber = 35,95 pC. Ag.

Die Formel $C_7H_3AgCl_2O_2$ verlangt 36,24 pC. Ag.

Nitrobichlorbenzoësäure.

Die Bichlorbenzoësäure löst sich leicht in rauchender Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht), weder längeres Stehen noch Wasserzusatz bewirkt jedoch eine Abscheidung der Nitroverbindung; neutralisirt man aber annähernd mit Kaliumhydrat, so fällt sie in Form eines gelblichen Oeles aus, das auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrt.

Benzoësäure.

Eine heifs gesättigte wässerige Lösung von Chlorbenzoësäure wurde nach Kolbe's Vorschrift mit einem Ueberschusse von Natriumamalgam acht bis zehn Stunden lang bei einer der Siedehitze möglichst naheliegenden Temperatur erhalten *). Als ungefähr die Hälfte des Amalgams eingetragen war, schied sich eine weifse schwammige Masse, vielleicht ein saures Salz der frei gewordenen Benzoësäure

*) Ein Versuch, die Chlorbenzoësäure durch Behandeln mit Zink und Salzsäure in die chlorfreie Säure überzuführen, hatte kein günstiges Resultat zur Folge.

aus, welches sich bei weiterem Zusatz von Natriumamalgam wieder vollständig löste.

Die an Chlornatrium reiche, stark alkalische, vom Quecksilber getrennte Lösung wurde, nachdem sie zuvor auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft war, mit Salzsäure übersättigt. Die gefällte Säure bewirkte anfangs eine starke milchige Trübung der Flüssigkeit, schied sich aber nachher als krystallinische flockige Masse aus. Die letzten Reste der Säure wurden der Mutterlauge durch Schütteln mit Aether entzogen.

Zur Analyse wurde sie einmal aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

In gleicher Weise wurde die Bichlorbenzoësäure mit Natriumamalgam behandelt, die erhaltene chlorfreie Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. Aus Monochlorbenzoësäure erhalten.

0,1740 Grm. gaben 0,4300 Grm. Kohlensäure und 0,0740 Grm. Wasser = 0,1172 Θ und 0,0082 H.

II. Aus Bichlorbenzoësäure erhalten :

0,1821 Grm. gaben 0,4578 Grm. Kohlensäure und 0,0830 Grm. Wasser = 0,0124 Θ und 0,0092 H.

Hieraus berechnet sich für die Säure die Formel $\Theta_7H_6\Theta_2$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
Θ_7	84	68,85	68,57	68,59
H_6	6	4,91	4,80	5,06
Θ_2	32	26,24	—	—
	122	100,00.		

Diese Benzoësäure zeigte sich von der eigentlichen, aus dem Benzoëharze oder der Hippursäure gewonnenen bedeutend verschieden und besafs alle Eigenschaften der von Kolbe und Lautemann aus der Salicylsäure, sowie später

von Peter Griefs durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine kochende alkoholische Lösung von Benzalanin erhaltenen Säure.

Sie war bei weitem leichter löslich in Wasser als die gewöhnliche Benzoësäure, und konnte selbst bei sehr allmäliger Krystallisation nie in den für diese so characteristischen platten Nadeln erhalten werden. Sie krystallisirte in kleinen weifsen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Körnern.

Mit Wasser erhitzt, schmilzt der bei anfangendem Sieden noch ungelöste Antheil zuvor zu einem gelblichen klaren Oele und geht dann erst in Lösung über. Diese wird beim Erkalten stets milchig trübe und erst sehr allmälig bei eintretender Krystallisation wieder klar, ein Verhalten, welches sie ganz characteristisch von der gewöhnlichen Harz- oder Harnbenzoësäure unterscheidet. Letztere schmelzen zwar auch unter Wasser, aber nur wenn eine äufserst geringe Menge des Lösungsmittels vorhanden ist; beim Erkalten wird die Lösung auch nur auf Augenblicke milchig, da sie fast momentan krystallinisch erstarrt.

Ihr Schmelzpunkt wurde bei 114 bis 115° C. gefunden.

Zur weiteren Constatirung der Eigenthümlichkeit dieser Säure habe ich das Calcium- und Silbersalz derselben einer Prüfung unterworfen *).

Calciumsalz. — Es wurde wie oben erwähnt dargestellt und war bei weitem leichter löslich, als das eigentliche ben-

*) Da möglicher Weise die Hippursäure wie die Benzoësäure in der Natur in verschiedenen Modificationen auftreten kann und dann bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure auch verschiedene Benzoësäuren liefern würde, so habe ich die von mir angewandte Hippursäure in dieser Richtung geprüft. Bei ihrer Zerlegung mit Salzsäure resultirte nur gewöhnliche Benzoësäure, welche das für sie so characteristische Calciumsalz lieferte.

zoësaure Calcium. Es krystallisirte aus der durch Eindampfen stark concentrirten Lösung nicht wie jenes in langen atlasglänzenden Nadeln, sondern in kleinen weifsen unansehnlichen Körnern oder Rinden aus.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° C. 1½ Molecule Krystallwasser und war dann wasserfrei.

I. 0,2400 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,1135 Grm, $SCa_2\Theta_4$ = 0,03338 Ca.

II. 0,800 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,1290 Grm. $H_2\Theta$.

		Gefunden	
$\Theta_7H_5Ca\Theta_2$	fordert 14,18 pC. Ca.	13,91 pC.	I.
$\Theta_7H_5Ca\Theta_2 + 3$ aq.	„ 16,07 pC. $H_2\Theta$.	16,12 pC.	II.

Silbersalz. — Während Kolbe und Lautemann durch Kochen der Benzoësäure mit überschüssigem kohlensaurem Silber ein Salz erhielten, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $\Theta_7H_5Ag\Theta_2 + \Theta_7H_6\Theta_2$ entsprach, lieferte die Griefs'sche Säure bei gleicher Behandlung neutrales benzoësaures Silber : $\Theta_7H_5Ag\Theta_2$.

Diese Differenz veranlafste mich, auch meine Säure in gleicher Richtung zu untersuchen.

I. Die Lösung des benzoësauren Calciums wurde mit Silbersalpeter gefällt, der entstandene schwere weifse Niederschlag ausgewaschen, sodann über Schwefelsäure getrocknet.

II. Die Säure wurde mit überschüssigem kohlensaurem Silber in wässeriger Lösung längere Zeit gekocht; schon beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung schied sich das Salz in grofsen weifsen glänzenden Blättern ab. Die Mutterlauge unter der Luftpumpe bei Lichtabschlufs verdunstet, lieferte weitere Mengen des Salzes.

Beide Salze besafsen die Zusammensetzung des neutralen benzoësauren Silbers.

I. Durch Fällung erhalten :

0,2697 Grm. bei 100° C. getrocknet lieferten 0,1700 Grm. AgCl = 0,1279 Ag.

II. Aus wässeriger Lösung krystallisirt:

II. 0,1750 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0825 Grm. Silber.

III. 0,8033 Grm. des im Vacuo über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° C. 0,0153 Grm. Wasser.

Woraus sich die Formel $C_7H_5AgO_2 + 3H_2O$ berechnet.

			Gefunden	
			I.	II.
$C_7H_5AgO_2$	fordert	47,16 pC. Ag.	47,43	47,14
				III.
$C_7H_5AgO_2 + 3H_2O$	„	19,08 pC. H_2O.		19,04 pC.

Höchst eigenthümlich verhält sich die Säure nach der Sublimation. Das aus der sublimirten Säure dargestellte Calciumsalz krystallisirte nicht mehr in kleinen undeutlichen Körnern, sondern dem eigentlichen benzoësauren Calcium vollkommen gleich in langen atlasglänzenden Nadeln. Diese enthalten noch $1\frac{1}{2}$ Molecule Krystallwasser, welche sie bei 100° C. verlieren.

I. 0,1330 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,0630 Grm. SCa_2O_4 = 0,0185 Ca = 13,93 pC. Ca.

II. 0,2700 Grm. lufttrockenes Salz verloren 0,0425 Grm. H_2O = 15,74 pC.

Die Formel verlangt 14,18 pC. Ca; 16,07 pC. H_2O.

Die Krystallform der Säure, sowie ihre Löslichkeit in Wasser ist dabei nicht verändert worden.

Vergleichsweise habe ich nach dem von Peter Griefs angegebenen Verfahren aus dem Benzalanin durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die kochende alkoholische Lösung desselben Benzoësäure dargestellt und sie in gleicher Richtung geprüft.

Diese Säure liefert jedoch auch nach wiederholter Sublimation stets ein in undeutlichen kleinen Körnern oder Rinden anschiefsendes Calciumsalz.

I. 0,1380 Grm. lufttrockenes Calciumsalz verloren bei 100° C. 0,0220 Grm. Wasser.

II. 0,1190 Grm. trockenes Salz gaben 0,0567 Grm. $SCa_2\Theta_4$ = 0,01667 Ca.

$G_7H_5Ca\Theta_2$ verlangt 14,18 pC. Ca, gef. 14,00 pC. Ca. (II.)

$G_7H_5Ca\Theta_2 + 1^1/_2 H_2\Theta$ verlangt 16,07 pC. $H_2\Theta$, gefunden 15,94 pC. $H_2\Theta$. (I.)

Sulfobenzoësäure.

Ich habe die aus der Chlorhippursäure dargestellte Benzoësäure in die Sulfosäure übergeführt, um diese mit der aus gewöhnlicher Benzoësäure aus Hippursäure erhaltenen gleichen Verbindung vergleichen zu können.

Die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid liefs ich auf die in einem Kolben befindliche trockene und zerriebene Säure einwirken, bis sie in eine zähe durchscheinende gelbliche Masse umgewandelt war. Diese wurde mit Wasser übergossen, die Lösung einige Zeit zur Abscheidung der unzersetzten Säure hingestellt, mit Bleicarbonat neutralisirt, das erhaltene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der freien Sulfosäure anfangs über freiem Feuer, schliefslich im Wasserbade eingedampft.

Die Säure gleicht im Aeufseren der aus der gewöhnlichen Benzoësäure dargestellten vollkommen. Sie krystallisirt aus der im Wasserbade stark concentrirten Lösung in trockener Luft, zerfliefst jedoch in feuchter leicht wieder.

Saures Baryumsalz. — Die Lösung der freien Säure wurde zur Hälfte mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Das Salz krystallisirte bei langsamem Erkalten einer mäfsig concentrirten Lösung in schön ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, aus concentrirter Lösung in kleinen fettglänzenden Schüppchen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und Alkohol. An der Luft verwittert es nicht.

Es enthält $1^1/_2$ Molecule Krystallwasser, die es bei 100° C. verliert.

I. 0,6736 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0618 Grm. Wasser.

II. 0,8340 Grm. desgl. verloren bei 200° C. 0,1713 Grm. Wasser.

III. 0,3950 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1705 Grm. SBa_2O_4 = 0,10016 Ba.

$C_7H_5BaSO_5$ enthält 25,41 pC. Ba, gefunden 25,35. (III.)

$C_7H_5BaSO_5 + 1^1/_2 H_2O$ enthält 9,13 pC. H_2O, gefunden 9,13 u. 9,35.

Das Salz wird bei 250° C. noch nicht zerlegt.

Das gleiche Salz aus gewöhnlicher Sulfobenzoësäure gleicht dem vorstehend beschriebenen vollständig. Es besitzt dieselbe Krystallform, enthält $1^1/_2$ Molecule Krystallwasser, die es bei 100° C. verliert, und ist ebenfalls luftbeständig.

I. 0,7180 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0765 Grm. Wasser = 10,65 pC. H_2O.

II. 1,3050 Grm. desgl. verloren bei 200° C. 0,1375 Grm. Wasser = 10,42 pC. H_2O.

III. 0,4255 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1830 SBa_2O_4 = 0,1076 Ba = 25,28 pC.

Die Formel $C_7H_5BaSO_5 + 1^1/_2 H_2O$ verlangt 25,41 pC. Ba und 9,13 pC. H_2O.

Saures Kaliumsalz. — Durch Neutralisation einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalium zur Hälfte dargestellt, bildet es lange spröde glasglänzende feine Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Sie enthalten $2^1/_2$ Molecule Krystallwasser und sind an der Luft beständig.

I. 0,2740 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0408 Grm. Wasser.

II. 0,3655 Grm. desgl. verloren 0,0565 Grm. Wasser.

III. 0,2250 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,0788 Grm. SK_2O_4 = 0,0353 K.

$C_7H_5KSO_5$ verlangt 16,25 pC. K; gefunden 15,69 K. (III.)

$C_7H_5KSO_5 + 2^1/_2 H_2O$ verlangt 15,77 H_2O; gefunden 14,89 H_2O (I.) u. 15,45 H_2O (II.).

Das auf gleiche Weise erhaltene Kaliumsalz der gewöhnlichen Sulfobenzoësäure gleicht im Aeufseren der vorigen

Verbindung vollkommen, enthält jedoch 5 Molecule Krystallwasser, welche es schon beim Liegen an der Luft rasch verliert.

I. 0,4680 Grm. zwischen Papier abgeprefstes Salz verloren unmittelbar nach der Darstellung bei 100° C. 0,1302 Grm. Wasser.

II. 0,6555 Grm. verloren nach 24stündigem Liegen an der Luft bei 100° C. 0,0075 Grm. Wasser = 1,14 pC. $H_2\Theta$.

III. 0,5550 Grm. verloren nach 48 Stunden nur noch 0,0040 Grm. Wasser = 0,72 pC. $H_2\Theta$.

IV. 0,3290 Grm. trockenes Salz gaben 0,1190 Grm. $SK_2\Theta_4$ = 0,0533 K.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$\Theta_7H_5KS\Theta_5$	16,25 pC. KΘ	—	16,21
$\Theta_7H_5KS\Theta_5 + 5\,H_2\Theta$	27,25 pC. $H_2\Theta$	27,82	—

Sulfobenzoësäure und Phosphorsuperchlorid.

Ich habe die aus der Chlorhippursäure erhaltene Sulfobenzoësäure der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid unterworfen, um die Eigenschaften der aus ihr entstehenden Chlorbenzoësäure prüfen zu können.

Ein Theil über 100° C. getrocknete und zerriebene Säure wurde in einer kleinen Retorte mit zwei Theilen Phosphorchlorid vermischt und das Gemenge der Destillation unterworfen. Nachdem das bei gelindem Erwärmen bei der ersten Einwirkung sich bildende Phosphoroxychlorid abdestillirt war, wurde die Temperatur rasch über 300° C. gesteigert. Das in Form eines gelblichen dickflüssigen Oeles übergehende Chlorbenzoylchlorür wurde mit Kali zersetzt und aus der alkalischen Lösung die Chlorbenzoësäure durch Salzsäure abgeschieden.

Einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser lieferte sie in Form einer schneeweifsen krystallinischen Masse.

Die Säure schmolz unter Wasser nicht, für sich erhitzt bei 137° C.

Baryumsalz krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln mit 3 Moleculen Krystallwasser aus wässeriger Lösung.

I. 0,3680 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,0690 Grm. Wasser.

II. 0,142 Grm. trockenes Salz gaben 0,0750 Grm. $SBa_2Θ_4$ = 0,04409 Ba.

$Ɵ_7H_4BaClΘ_2$ = 30,58 pC. Ba; gefunden 31,04 pC. Ba. (II.)

$Ɵ_7H_4BaClΘ_2 + 3 H_2Θ$ = 19,42 pC. $H_2Θ$; gefunden 18,75 pC. $H_2Θ$ (I.).

Chlorbenzoësäure aus gewöhnlicher Benzoësäure.

Die Ueberführung der Benzoësäure in Chlorbenzoësäure gelang sehr leicht mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, in ähnlicher Weise wie bei der Hippursäure. Die nach beendigter Operation am Boden des Gefäfses abgelagerte Säure wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Form von kleinen schneeweifsen Nadeln erhalten, welche im Aeufseren den aus Chlorhippursäure dargestellten vollkommen gleichen *).

Die Säure schmilzt unter Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Bereitungen verschieden gefunden: bei 105°, 113°, 117°, 124°, 127° C.; vielleicht dafs eine Spur durch die Analyse nicht nachzuweisender unzersetzter Benzoësäure den Schmelzpunkt so herabdrückte. Die sublimirte

---

*) Ich hebe hier besonders hervor, dafs auch bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Benzoësäure im zerstreuten Lichte nie mehr als Ein Atom Chlor substituirt wird, da die Angaben hierüber differiren. Die Chlorbestimmung sub V. war mit einer Säure ausgeführt, die durch sehr anhaltende Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten war.

Säure, welche zolllange feine spröde glänzende Nadeln darstellte, schmolz sogar erst bei 143° C. Stellte man jedoch aus allen diesen Säuren durch Destillation mit Phosphorchlorid das Chlorür dar und schied aus diesem mit Wasser wieder die Chlorbenzoësäure ab, so besafs dieselbe constant den Schmelzpunkt 127° C. Als die Säure zur Darstellung der Sulfochlorbenzoësäure zwei Mal mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt war, wobei sich beim Verdünnen mit Wasser ein grofser Theil wieder unzersetzt abschied, war ihr Schmelzpunkt auf 147° C. erhöht worden. — Die durch Zersetzung von Sulfobenzoylchlorür mit Wasser erhaltene Chlorbenzoësäure (Sulfobenzoylchlorür durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfobenzoësäure aus gewöhnlicher Harnbenzoësäure) besafs den Schmelzpunkt 147 bis 148° C.

Baryumsalz. — Es bildet kleine farblose Nadeln, die aus wässeriger Lösung abgeschieden 2 Molecule Krystallwasser enthalten.

I. 0,1400 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz lieferten 0,0725 SBa_2O_4 = 0,0426 Ba.

II. 0,1700 Grm. desgl. 0,0880 SBa_2O_4 = 0,0517 Ba.

III. 0,1165 Grm. desgl. 0,0605 SBa_2O_4 = 0,03557 Ba.

IV. 0,3550 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. getrocknet 0,0475 Grm. Wasser.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
$C_7H_4BaClO_2$ = 30,58 pC. Ba	30,44	30,43	30,53	—
+ 2 H_2O = 13,84 pC. H_2O	—	—	—	13,38.

Das *Amid*, erhalten durch Zersetzung des Chlorürs mit Ammoniakflüssigkeit, bildete kleine glänzende Blättchen, die bei 118 bis 120° C. schmolzen.

Benzoësäure.

Behandelt man diese Säure mit Natriumamalgam, so erhält man eine Benzoësäure, die in ihren Eigenschaften von

der ursprünglichen bedeutend verschieden ist und der aus der gechlorten Hippursäure gewonnenen gleichkommt.

Sie konnte nie in gröfseren Krystallen erhalten werden, schmolz schon bei 114° bis 115° C., trübte die erkaltende Lösung milchig, war bei weitem leichter löslich in Wasser und lieferte ein in undeutlichen warzenförmigen Krystallen anschiefsendes Calciumsalz, dessen Krystallwassergehalt auf kein einfaches Verhältnifs reducirt werden konnte.

I. 0,1050 Grm. trockenes Salz gaben 0,0500 Grm. SCa_2O_4 = 0,0147 Ca = 14,00 pC. Ca.

$C_7H_5CaO_2$ fordert = 14,18 pC. Ca.

II. 0,3732 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,1282 Grm. = 34,35 pC. H_2O.

III. 0,5455 Grm. desgl. verloren 0,1388 Grm. = 25,44 pC. H_2O.

IV. 0,4280 Grm. desgl. verloren 0,2015 Grm. = 47,08 pC. H_2O.

V. 0,5120 Grm. desgl. verloren 0,1895 Grm. = 37,01 pC. H_2O.

Die sublimirte Säure lieferte ein in deutlichen, kugelig zusammengewachsenen Nadeln krystallisirendes Salz, welches bei 100° C. 1½ Molecule Krystallwasser verlor.

0,1785 Grm. lufttrockenes Salz verloren 0,0290 Grm. Wasser = 16,24 pC. H_2O. — Die Formel verlangt 16,07 pC. H_2O.

Es gelingt also durch diese Reactionen — Ueberführung in die Chlorverbindung und Reduction derselben zu chlorfreier —, die eine Modification der Benzoësäure in die andere umzuwandeln.

Benzoësäure aus Bittermandelöl.

Die Benzoësäure, welche man bei der Darstellung des Benzylalkohols als Nebenproduct aus dem Bittermandelöl erhält, verhält sich in einigen Punkten anders als die gewöhnliche Harnbenzoësäure.

Kaliumsalz. — Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in grofsen durchsichtigen Blättern, welche in Wasser äufserst

leicht löslich sind und ihr Krystallwasser — 3 Molecule — leicht bei 100° C. verlieren.

I. 0,2255 Grm. trockenes Salz gaben 0,1215 SK_2O_4 = 0,0546 K.

II. 0,4552 Grm. lufttrockenes Salz verloren 0,1140 Grm. Wasser.

		Gefunden
$C_7H_5KO_2$	= 24,47 pC. K.	24,21 pC. K.
$C_7H_5KO_2 + 3 H_2O$	= 25,21 pC. H_2O.	25,04 pC. H_2O.

Dasselbe Salz aus gewöhnlicher Benzoësäure krystallisirt diesem vollkommen gleich, enthält jedoch 7 Molecule Krystallwasser, die es schwierig bei 150° C. verliert. Bei 100° C. erleidet es keinen Verlust. Es ist in Wasser viel schwieriger löslich.

I. 0,1268 Grm. trockenes Salz gaben 0,0678 Grm. SK_2O_4 = 0,0304 K.

II. 0,4850 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° C. 0,2120 Grm. Wasser.

		Gefunden
$C_7H_5KO_2$	= 24,47 pC. K.	24,13 pC. K.
$C_7H_5KO_2 + 7 H_2O$	= 44,02 pC. H_2O.	43,71 pC. H_2O.

Natriumsalz. — Es scheidet sich beim Eindampfen seiner alkoholischen Lösung in Form von weifsen Häuten ab, die an der Luft schnell verwittern und keine deutliche Krystallform zeigen, oder die rasch concentrirte syrupförmige Lösung gesteht zu einer gelatinösen Masse, die an der Luft bald weifs und undurchsichtig wird.

Calciumsalz. — Es krystallisirte verschieden von dem gewöhnlichen benzoësauren Calcium in kleinen kugelig zusammengewachsenen Nadeln oder Drusen. Die Wasserbestimmungen führten zu keinem einfachen Verhältnifs.

I. 0,2312 Grm. trockenes Salz gaben 0,1080 SCa_2O_4 = 0,0317 Ca = 13,73 pC. Ca. — Die Formel verlangt 14,18 pC. Ca.

II. 0,5180 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,0700 Grm. = 13,31 pC. H_2O.

III. 0,5475 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,0715 Grm. = 13,06 pC. H_2O.

IV. 0,4973 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° C. 0,0712 Grm. = 14,31 pC. H_2O.

Baryumsalz. — Es krystallisirt aus Wasser in kleinen fettglänzenden Blättchen, die ein Molecul Wasser enthalten, welches sie leicht bei 100° C. verlieren. An der Luft ist es beständig.

I. 0,5730 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0498 Grm. $H_2\Theta$.

II. 0,4965 Grm. einer anderen Darstellung nach mehrtägigem Liegen an der Luft 0,0435 Grm. $H_2\Theta$.

III. 0,6400 Grm. trockenes Salz gaben 0,3220 Grm. $SBa_2\Theta_4$ = 0,21144 Ba.

		Gefunden		
		I.	II.	III.
$\text{Є}_7H_5Ba\Theta_2$	verlangt 33,00 pC. Ba	—	—	33,03
$\text{Є}_7H_5Ba\Theta_2 + H_2\Theta$	„ 8,67 pC. $H_2\Theta$.	8,69	8,76	—

Silbersalz. — Durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt, krystallisirt es in platten büschelförmig vereinigten Nadeln oder Blättchen, die sich am Lichte schwach violett färbten und kein Krystallwasser enthielten.

0,3140 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz hinterliefsen 0,1470 Grm. Ag = 46,81 pC. Ag.

$\text{Є}_7H_5Ag\Theta_2$ verlangt 47,16 pC. Ag.

Chlorbenzoësäure, durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt schmilzt unter Wasser nicht und bildet kleine schneeweifse Nadeln. Schmelzpunkt 147 bis 148° C.

0,2480 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,230 Grm. AgCl = 0,05689 Cl = 22,93 pC. Cl (Theorie 22,65 pC. Cl).

Nitrochlorbenzoësäure, durch Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirte direct aus der sauren Lösung in soliden platten Nadeln, die aus kochendem Wasser, worin sie vor ihrer Lösung schmelzen, umkrystallisirt werden können. Sie fängt bei 128° C. an zu schmelzen.

Benzoësäure aus Bittermandelöl durch directe Oxydation an der Luft:

Calciumsalz bildet kleine, kugelig gruppirte, atlasglänzende Nadeln, die 1 1/2 Molecule Krystallwasser enthalten.

0,2035 Grm. Salz (lufttrocken) verloren bei 100° C. 0,0340 Grm. H_2O = 16,70 pC. (Theorie 16,07 pC.).

Chlorbenzoësäure, durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten, krystallisirt in kleinen Nadeln und schmilzt unter Wasser.

Bestimmung der Löslichkeit obiger Säuren und einiger ihrer Salze in Wasser.

Temperatur 12° C.

Benzoësaures Calcium.

a. *Die Säure durch Kochen von Hippursäure mit Salzsäure.*

26,1650 Grm. Lösung gaben 0,3135 Grm. CCa_2O_3, entsprechend 0,8840 Grm. $C_7H_5CaO_2$.

1 Theil Salz in 28,6 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

b. *Die Säure aus Bittermandelöl.*

33,7440 Grm. Lösung gaben 0,3090 Grm. CCa_2O_3, entsprechend 0,8714 $C_7H_5CaO_2$.

1 Theil Salz in 37,7 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

c. *Die Säure aus Chlorhippursäure.*

1,5765 Grm. Lösung gaben 0,0405 Grm. CCa_2O_3, entsprechend 0,1142 Grm. $C_7H_5CaO_2$.

1 Theil Salz in 12,8 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

d. *Dieselbe Säure sublimirt.*

11,3830 Grm. Lösung gaben 0,0880 Grm. CCa_2O_3, entsprechend 0,2481 Grm. $C_7H_5CaO_2$.

1 Theil Salz in 44,9 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

e. *Die Säure aus der aus gewöhnlicher Benzoësäure dargestellten Chlorbenzoësäure.*

10,8355 Grm. Lösung gaben 0,2490 Grm. CCa_2O_3, entsprechend 0,7022 Grm. $C_7H_5CaO_2$.

1 Theil Salz in 14,4 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

Benzoësaures Kalium.

a. *Säure aus Harn.*

8,7480 Grm. Lösung enthalten 0,3175 Grm. trockenes Salz.

1 Theil Salz in 26,5 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

b. *Säure aus Bittermandelöl.*

1,5968 Grm. Lösung enthalten 0,6168 Grm. trockenes Salz.

1 Theil Salz in 1,5 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

Die Löslichkeit der Säuren wurde nach dem von Kolbe und Lautemann angegebenen Verfahren (diese Annalen CXV, 183) bei 0° bestimmt.

Die zur Neutralisation benutzte Natronlauge war so stark, dafs

1 CC. = 0,05185 Grm. Benzoësäure,
1 CC. = 0,04016 Grm. Monochlorbenzoësäure,
1 CC. = 0,03311 Grm. Bichlorbenzoësäure.

I. Benzoësäure aus Harn.

40 CC. Lösung brauchten zur Neutralisation (als Mittel aus drei Versuchen) 1,97 CC. Natronlauge.

1 Theil Säure löslich in 392,1 Theilen Wasser bei 0°.

II. Benzoësäure aus Bittermandelöl.

95 CC. Lösung gebrauchten zur Neutralisation 5,55 CC. Natronlauge.

1 Theil Säure löslich in 331 Theilen Wasser bei 0°.

III. Bichlorbenzoësäure aus Hippursäure.

100 CC. Lösung gebrauchten zu ihrer Neutralisation 2,60 CC. Natronlauge.

1 Theil Säure löslich in 1162,8 Theilen Wasser bei 0°.

IV. Chlorbenzoësäure aus Hippursäure.

60 CC. Lösung gebrauchten 1,55 CC. Natronlauge zu ihrer Neutralisation.

1 Theil Säure löslich in 964,6 Theilen Wasser bei 0°.

V. Benzoësäure hieraus.

40 CC. gebrauchten (als Mittel von drei Versuchen) 3,13 CC. Natronlauge zu ihrer Neutralisation.

1 Theil Säure löslich in 246,6 Theilen Wasser bei 0°.

VI. Dieselbe Säure sublimirt.

40 CC. Lösung gebrauchten zu ihrer Neutralisation 3,10 CC. Natronlauge.

1 Theil Säure löslich in 248,4 Theilen Wasser bei 0°.

VII. Benzoësäure aus Benzalanin.

49 CC. Lösung gebrauchten 3,6 CC. Natronlauge zu ihrer Neutralisation.

1 Theil Säure löslich in 263,5 Theilen Wasser bei 0°.

VIII. Chlorbenzoësäure durch Behandeln von gewöhnlicher Benzoësäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium.

100 CC. Lösung gebrauchten zur Neutralisation 2,92 CC. Natronlauge.

1 Theil Säure löslich in 854,7 Theilen Wasser bei 0°.

IX. Benzoësäure hieraus.

100 CC. wurden neutralisirt durch 15,6 CC. Lauge.

1 Theil Säure löslich in 123,7 Theilen Wasser bei 0°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorhippursäure.

Löst man Chlorhippursäure in Salpetersäure und leitet einen Strom salpetriger Säure hindurch, so findet alsbald Einwirkung statt : es entwickelt sich Stickgas in reichlicher Menge und es scheidet sich eine weifse krystallinische Substanz aus. Wärmeentwickelung findet nicht statt.

Als keine Stickgasentwickelung mehr wahrzunehmen, wurde die Einwirkung abgebrochen, die ausgeschiedene Säure gesammelt, mit Wasser gewaschen und schliefslich aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Mutterlauge schied auf Zusatz von Wasser keine Säure mehr ab.

Die gebildete Säure bestand aus Chlorbenzoësäure, und zwar, wie ihre Eigenschaften und die daraus dargestellte

chlorfreie Säure auswiesen, aus der oben beschriebenen, durch Kochen der Chlorhippursäure mit Salzsäure erhaltenen, isomeren Modification.

Die Analysen einiger bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Säuren und ihrer Baryumsalze, welche ich anzuführen unterlasse, zeigen, dafs sie Gemenge von ein- und zweifach-gechlorter Säure waren. Die mit Natriumamalgam daraus abgeschiedene chlorfreie Säure schmolz bei 114 bis 115°, und lieferte ein in weifsen undeutlichen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz.

Die von der Chlorbenzoësäure abfiltrirte *Mutterlauge* wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieb ein hell gelblich gefärbtes, mit Wasser nicht mischbares Oel. Dieses wurde abermals in Aether aufgenommen, nachdem es zuvor zu wiederholten Malen mit Wasser gewaschen war, die durch Thierkohle entfärbte Lösung anfangs in freier Luft, dann im Vacuo neben Schwefelsäure getrocknet, wo sie langsam zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte.

I. 0,3940 Grm. Substanz gaben 0,7147 Grm. Kohlensäure und 0,1322 Grm. Wasser = 0,1949 Ɵ und 0,0146 H.

II. 0,2100 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,1380 Grm. Chlorsilber = 0,0341 Cl.

Diese Zahlen passen, so gut es die Natur des analysirten Körpers erwarten liefs, mit der Formel $Ɵ_9H_7ClΘ_4$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$Ɵ_9$	108	50,35	49,46	—
H_7	7	3,26	3,72	—
Cl	35,5	16,55	—	16,25
$Θ_4$	64	29,84	—	—
	214,5	100,00.		

Der untersuchte Körper war demnach Chlorbenzoglycolsäure.

Um wenigstens einige besser stimmende Zahlen anführen zu können, habe ich dieselbe mit Barythydrat behandelt und das aus der Zersetzung hervorgehende chlorbenzoësaure Baryum und die aus diesem abgeschiedene Chlorbenzoësäure der Analyse unterworfen.

Die Analyse des Baryumsalzes ist bereits oben bei der Monochlorbenzoësäure angeführt (siehe S. 145).

Die freie Säure (Schmelzpunkt 127 bis 128° C.) lieferte folgende Resultate :

0,2145 Grm. über SO_3 getrockneter Substanz lieferten 0,4240 Grm. Kohlensäure = 0,1156 C = 53,90 pC. C und 0,0675 Grm. Wasser = 0,0075 Grm. H = 3,49 pC. H.

Die Formel $C_7H_5ClO_2$ verlangt 53,67 pC. C und 3,20 pC. H.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorhippursäure entsteht demnach unter Entwickelung von Stickgas Chlorbenzoësäure und Chlorbenzoglycolsäure.

Die Chlorbenzoglycolsäure bildet, wie schon erwähnt, im Vacuo neben Schwefelsäure verdampft eine wachsweiche krystallinische Masse, welche schon bei gelindem Erwärmen zu einem dünnflüssigen Oele zerfliefst. In Aether und Alkohol ist sie in jedem Verhältnisse löslich, durch Wasserzusatz wird sie wieder gefällt. Kochende Alkalien zersetzen sie in Chlorbenzoësäure und Glycolsäure. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat und Bleiacetat schwere weifse Niederschläge. Auf dem Platinbleche erhitzt verbrennt sie mit leuchtender rufsender Flamme und hinterläfst eine reichliche, leicht zerstörbare Kohle.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs es mir gelungen ist, aus der Chlorbenzoësäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid die Sulfochlorbenzoësäure darzustellen. Mit der ausführlichen Untersuchung derselben bin ich zeitweise beschäftigt.

Greifswald, im Juli 1861.

Ueber die Reductionsproducte des Nitroazoxybenzids;

von *G. A. Schmidt* *).

Prof. Zinin hat in seiner Abhandlung : „Ueber einige Derivate des Azoxybenzids“ **), einer Basis Erwähnung gethan, die man durch Reduction des Nitroazoxybenzids vermittelst Schwefelammonium erhält; die nähere Untersuchung dieser Base wurde mir überlassen.

Es hat sich nun herausgestellt, dafs bei der Reduction des Nitroazoxybenzids, aufser der vom Verfasser in seiner Abhandlung angeführten, in Wasser leichtlöslichen Verbindung, zugleich noch eine zweite, in Wasser schwerlösliche Base gebildet wird, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften von der ersteren unterscheidet. Es scheint somit die hierbei stattfindende Reaction verschieden zu sein von der bei Reduction der Mehrzahl der übrigen Mono-Nitrokörper durch Schwefelammonium erfolgenden, nämlich : Austritt

---

*) Bulletin de l'Académie Imp. des sciences de St.-Pétersbourg IV, 312.

**) Bull. phys.-math. de l'Acad. des sc. de St.-Pétersbourg, T. I, pag. 418—425. 1859. (Diese Annalen CXIV, 217.)

zweier Volume Sauerstoff und Substitution derselben durch zwei Volume Wasserstoff, unter Bildung von Wasser. Die Reduction des Nitroazoxybenzids ist also entweder von einer Spaltung desselben begleitet, oder die sich bildende Base zerfällt nachträglich in zwei neue Verbindungen.

Es ist ohne Zweifel unmöglich, sich von der Bildungsweise dieser beiden Körper genaue Rechenschaft zu geben, so lange noch die Zusammensetzung jedes derselben nicht bekannt ist. Ich habe bisher nur die eine der Basen, nämlich die in Wasser leichtlösliche, einer genaueren Untersuchung unterwerfen können, enthalte mich daher vorläufig eines bestimmten Urtheils über die Entstehungsweise derselben und mufs dieses späteren Mittheilungen vorbehalten.

Das Material zu meinen Untersuchungen wurde nach der von Prof. Zinin *) angegebenen Methode bereitet, und gewöhnlich in dem Zustande der Reinheit verwandt, wie es nach mehrmaligem Auskochen mit starkem Alkohol (behufs der Trennung desselben vom Isonitroazoxybenzid) erhalten wird.

Die Reductionsproducte des Nitroazoxybenzids wurden auf folgende Weise dargestellt.

1 Theil Nitroazoxybenzid wurde in einer Retorte mit 7 bis 8 Theilen starken, mit Ammoniakgas gesättigten Weingeistes übergossen und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erhitzt sich während des Einleitens ziemlich stark und nimmt eine dunkelbraune Färbung an, wobei etwas Nitroazoxybenzid in Lösung übergeht, gröfstentheils aber ungelöst bleibt. Nun wurde, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis alles Nitroazoxybenzid gelöst war. Darauf wurde das aus Schwefel-

*) a. a. O.

ammonium bestehende Destillat aus der Vorlage in die Retorte zurückgegossen und das Sieden und Einleiten von Schwefelwasserstoff fortgesetzt, wobei sich eine bedeutende Quantität Schwefel absetzte. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist eigentlich jetzt unnöthig, da die Flüssigkeit schon damit gesättigt ist; ich thue es aber defshalb, weil das Sieden wegen des sich abscheidenden Schwefelniederschlages von heftigem Stofsen begleitet ist, was durch den Gasstrom bedeutend vermindert wird. Die Reaction ist als beendet zu betrachten, sobald die Flüssigkeit eine hellere Färbung angenommen hat, dabei stark nach Schwefelammonium riecht und der Schwefelniederschlag sich nicht mehr vermehrt. Die weingeistige Lösung, welche die beiden Basen enthält, wird nun vom Schwefel abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit etwas Weingeist nachgewaschen, die Waschflüssigkeit mit dem ersten Filtrat zusammengegossen und von den vereinigten Flüssigkeiten so viel Alkohol abdestillirt, bis der Rückstand in der Retorte nicht mehr nach Schwefelammonium riecht.

Die Reduction geht ziemlich rasch von Statten; bei etwa 30 Grm. in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids und einem starken Schwefelwasserstoffstrom war sie in 3 Stunden beendet.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs die Reduction ohne Unterbrechung zu Ende geführt werden mufs, indem widrigenfalls die Basen in weingeistiger Lösung bei längerem Stehen eine Zersetzung erleiden, welche zu Verunreinigungen Veranlassung giebt, von denen sie später schwer zu befreien sind.

Zur Trennung der beiden Basen von einander benutzte ich die verschiedene Löslichkeit derselben in Wasser. Zu diesem Zweck wurde die nach dem Abdestilliren des Alkohols in der Retorte gebliebene, schwach weingeistige Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis die anfangs stattfindende starke

Trübung durch ferneren Wasserzusatz nicht mehr vermehrt wurde. Es schied sich hierbei am Boden des Gefäfses entweder eine dicke schwarzbraune Flüssigkeit aus, welche bald zu einer festen Masse erstarrte, oder es fiel sogleich eine flockige, je nach der Reinheit des in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids gelb oder grünlichbraun gefärbte Substanz nieder, die sehr bald krystallinisch wird. Heftiges Schütteln beschleunigt sowohl das Festwerden der öligen Flüssigkeit, als auch die Aggregation des flockigen Niederschlages zu Krystallen.

Nachdem das Ganze eine Zeit lang der Ruhe überlassen war, wonach sich der Niederschlag noch vermehrte, wurde letzterer auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser nachgewaschen und getrocknet, und stellt so die eine der Basen, nämlich die in Wasser schwerlösliche, im unreinen Zustande dar. Ist dieselbe gelb gefärbt, so genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus starkem Weingeist, um sie von etwas beigemischtem Schwefel zu befreien und in gelben, zuweilen ziemlich grofsen rhombischen Blättchen zu erhalten. Wurde aber unreines Nitroazoxybenzid zur Reduction verwandt, so ist diese Base gewöhnlich dunkelbraun oder sogar schwarz gefärbt; in diesem Falle mufs sie in das oxalsaure oder schwefelsaure Salz übergeführt, dieses durch Thierkohle entfärbt und mit Aetzkalk zersetzt werden, worauf sie dann aus Weingeist ebenfalls rein erhalten werden kann.

Die leichtlösliche Base ist in der von der schwerlöslichen, nach deren Fällung mit Wasser abfiltrirten, grüngelb gefärbten Flüssigkeit enthalten; sie bildet mit Schwefelsäure eine in Wasser und besonders in Alkohol schwerlösliche Verbindung, was ein gutes Mittel abgiebt, dieselbe aus der wässerigen Lösung in viel reinerem Zustande abzuscheiden, als es durch Abdampfen geschehen könnte, wobei die Base theilweise zersetzt würde.

Man fügt also zum Filtrate Schwefelsäure in kleinen Portionen, am besten tropfenweise, bis es eine schwach saure Reaction angenommen hat; wenn zum Niederschlagen der schwerlöslichen Base nicht zu viel Wasser angewandt war, so erstarrt die Flüssigkeit durch die Ausscheidung des schwefelsauren Salzes sogleich zu einem dicken Brei von hellgelber Farbe, welchen man zur Trennung von der Mutterlauge auf ein Filter bringt, und nachdem die Flüssigkeit abgelaufen, mehrmals mit Alkohol nachwascht. Obwohl dieses Salz in Wasser schwerlöslich ist, löst es sich doch leicht in verdünnter Schwefelsäure, wefshalb ein Ueberschufs der Säure beim Niederschlagen wohl zu vermeiden ist. Der auf dem Filter bleibende Salzbrei hält sehr hartnäckig eine grofse Menge Waschflüssigkeit zurück, mufs defshalb mehrmals zwischen Fliefspapier stark ausgeprefst und schliefslich bei gelinder Wärme getrocknet werden.

So dargestellt bildet das schwefelsaure Salz eine zusammenhängende leichte Masse von gelblicher Färbung, wenn beim Auswaschen der Alkohol nicht geschont wurde.

Bei dem so eben beschriebenen Reductionsverfahren erhielt ich in der Regel von 100 Theilen des in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids ungefähr 19 pC. der in Wasser schwerlöslichen Base und 68 pC. schwefelsaures Salz der leichtlöslichen, entsprechend 37 pC. wasserfreier Base. Schwefel schied sich auf 100 Theile Nitroazoxybenzid gegen 63 Theile aus. Gewöhnlich stimmt die erhaltene Quantität des schwefelsauren Salzes nicht ganz mit der hier angegebenen, weil ein geringer Antheil in der Mutterlauge bleibt, welchen zu gewinnen aber nicht der Mühe lohnt.

Da, wie schon oben bemerkt, das Nitroazoxybenzid in dem Zustande zur Reduction gebraucht wurde, wie es durch wiederholtes Auskochen der beim Behandeln des Azoxybenzids mit Salpetersäure sich bildenden Nitrokörper erhalten wird,

so lag die Frage nahe, ob nicht irgend eine Verunreinigung des Nitroazoxybenzids die Ursache der Bildung zweier verschiedener Basen sei. Um mir in dieser Hinsicht Gewifsheit zu verschaffen, unterwarf ich vollkommen reines, aus kochender Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und darauf aus Benzol umkrystallisirtes Nitroazoxybenzid der Reduction. Es ergab sich hierbei, dafs dieses dieselben Producte, nur in verhältnifsmäfsig gröfserer Reinheit, liefert, und es somit keinem Zweifel unterliegt, dafs die beiden Basen Reductionsabkömmlinge des Nitroazoxybenzids sind.

Aus der schwefelsauren Verbindung liefs sich die Base am besten mittelst Aetzkali abscheiden. Ich verfahre dabei so, dafs ich das fein zerriebene Salz in möglichst wenig Wasser suspendire, das Gemenge zum Sieden erhitze und allmälig, bis zur stark alkalischen Reaction concentrirte Kalilauge oder Kalistückchen hinzufüge. Die dunkelgefärbte trübe Lösung nimmt, nachdem die letzten Aetzkaliportionen zugesetzt worden, einen deutlichen Anilingeruch an, und wird dieselbe einige Zeit der Ruhe überlassen, so sammelt sich auf der Oberfläche eine dünne ölige Flüssigkeitsschicht an. Da sich das Anilin sehr leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen läfst, so destillirte ich, um etwa vorhandenes Anilin abzuscheiden, von der Lösung einen Theil des Wassers ab, bis die im Retortenhalse sich condensirenden Tropfen nicht mehr milchig getrübt, sondern wasserhell erschienen und die in der Retorte rückständige Flüssigkeit ihren Anilingeruch verloren hatte. In der Vorlage sammelte sich eine nicht unbedeutende Quantität eines in Wasser untersinkenden, farblosen, an der Luft braunwerdenden Oeles an, das alle Eigenschaften des Anilins besafs.

Zur weiteren Bestätigung der Identität des Oeles mit Anilin stellte ich das schwefelsaure Salz desselben dar, das

in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem schwefelsauren Anilin übereinstimmte.

Die Analyse dieses Salzes ergab 34,46 pC. Schwefelsäure; das schwefelsaure Anilin erfordert 34,50 pC. Schwefelsäure.

Wird die oben erwähnte, nach Ausfällung des schwefelsauren Salzes der leichtlöslichen Base erhaltene Mutterlauge im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Kalilauge destillirt, so erhält man eine noch gröfsere Quantität Anilin. Die Gesammtmenge des bei der Reduction des Nitroazoxybenzids mit Schwefelammonium auftretenden Anilins beträgt ungefähr 12 pC. des Nitrokörpers. Mithin mufs bei dieser Reduction eine ziemlich complicirte Reaction stattfinden, indem aufser den beiden angeführten Basen noch eine ansehnliche Menge Anilin gebildet wird.

Nach dem Abdestilliren des Anilins von der bei Zersetzung des schwefelsauren Salzes der leichtlöslichen Base erhaltenen alkalischen Flüssigkeit, und schon während der Destillation, scheidet sich eine ziemlich bedeutende Menge schwefelsauren Kali's ab, welche man noch von der heifsen Lösung abfiltrirt; beim Erkalten krystallisiren aus letzterer nebst etwas schwefelsaurem Kali fast farblose rhombische Tafeln der leichtlöslichen Base. Aus der Mutterlauge kann man durch wiederholtes Eindampfen noch mehrere Krystallisationen der Base erhalten, natürlich immer mit schwefelsaurem Kali gemengt. In mäfsig concentrirter Kalilauge ist sie viel schwerer löslich als in reinem Wasser, wefshalb es rathsam ist, bei der Zersetzung des schwefelsauren Salzes einen bedeutenden Ueberschufs von Alkali anzuwenden. Die erste Portion der auskrystallisirenden Base wird oft fast farblos erhalten, die darauf folgenden Krystallisationen sind aber immer roth gefärbt, und zwar um so mehr, je länger die Lösung gekocht und der Luft ausgesetzt wurde.

Die Trennung der Base vom schwefelsauren Kali konnte weder mittelst Alkohol, noch mit Aether bewerkstelligt werden, in welchen dieselbe wohl löslich ist, sich aber in diesen Lösungen äufserst leicht verändert und nicht rein daraus erhalten werden konnte. Ich versuchte defshalb die Trennung mit Benzol zu bewirken, welches diesem Zweck auch vollkommen entsprach.

Das zwischen Fliefspapier geprefste und bei gelinder Wärme oder über Schwefelsäure getrocknete Krystallgemenge wird in einem langhalsigen Kolben, um das allzurasche Verdampfen des Benzols zu vermeiden, mit einer nicht zu grofsen Menge des letzteren ausgekocht, die Lösung vom Ungelösten klar abgegossen und durch ein auf einem erhitzten Trichter befindliches Filter filtrirt. Das nach dem Erkalten Auskrystallisirte wird von der Mutterlauge getrennt und das im Kolben rückständige Krystallgemenge nochmals mit letzterer ausgekocht; diefs wird so lange fortgesetzt, bis das Benzol nichts mehr löst, also reines schwefelsaures Kali hinterbleibt. In Ermangelung von Benzol kann man auch eben so gut den bei etwa 130° siedenden Antheil des Steinöles anwenden.

Wird die aus Benzol oder Steinöl krystallisirte Base in heifsem Wasser gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in Form von durchsichtigen, mehr oder weniger braunroth gefärbten dicken rhombischen Tafeln aus, die nicht selten beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung Zolllänge erreichen und mit ihren schmalen Seitenflächen treppenartig verwachsen sind. Beim Liegen an der Luft werden diese Krystalle durch Wasserverlust aufserordentlich schnell trübe und undurchsichtig; nach dreitägigem Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure verloren sie 25,46 pC. Krystallwasser.

100 Theile Wasser lösen bei 21° C. 4,27, bei 24° C. 5,97 Theile der wasserfreien Base, in siedendem Wasser ist

sie ungemein leicht löslich, da sie sogar in ihrem eigenen Krystallwasser schmilzt. In Benzol und Steinöl löst sie sich viel schwieriger als in Wasser und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in wasserfreien rhombischen Blättchen, die aber nie eine solche Gröfse erreichen, wie die wasserhaltigen Krystalle. In Alkohol ist die Base ziemlich leicht löslich, schwieriger in Aether; beide Lösungen verändern sich aber, wie schon oben bemerkt, äufserst schnell und nehmen eine dunkel rothbraune, zuletzt fast schwarze Färbung an.

Es ist sehr schwierig, die Base durch Krystallisirenlassen im Zustande vollkommener Reinheit, nämlich farblos zu erhalten; es gelang mir dieses nur, indem ich die beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Aetzkali zuerst erhaltenen, ziemlich reinen Krystalle über Schwefelsäure entwässerte und sodann zur Trennung vom schwefelsauren Kali in kochendem wasserfreiem Benzol löste, woraus sie sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ausschied. Die Krystalle halten sich an der Luft ziemlich gut; beim wiederholten Umkrystallisiren aber, besonders aus Wasser, färben sie sich mehr und mehr braunroth.

Beim Erhitzen im Röhrchen fängt der Körper schon bei etwa 70° C. an zu sublimiren, bei 138° schmilzt er zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Längere Zeit bei der Temperatur des Schmelzpunktes erhalten sublimirt der gröfste Theil der Base unverändert über und hinterläfst ungefähr 12 pC. eines braunen, beim Erkalten harzartig erstarrenden Rückstandes, der nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in Salzsäure vollständig löslich ist. Je niedriger die Temperatur bei der Sublimation gehalten wurde, desto weniger erhält man von diesem braunen Rückstande.

Das Sublimat bildet blendend weifse rhombische Krystallblättchen, mit Abstumpfung der spitzen Winkel des

Rhombus; in Masse betrachtet ist es der sublimirten Benzoësäure ähnlich.

Die leichte Sublimirbarkeit dieser Base giebt ein gutes Mittel zur Reindarstellung derselben ab. Zu diesem Zweck erhitzt man die aus Benzol oder Wasser erhaltenen, im letzteren Falle vom Krystallwasser befreiten Krystalle in einem Bechergläschen, das mit einem Uhrglase bedeckt ist, im Sand- oder Oelbade bis zum Schmelzpunkte, vermeidet jedoch zu starkes Erhitzen. Sobald sich das Uhrglas und die Wände des Bechergläschens mit Krystallen bedeckt haben, läfst man das Ganze erkalten, bis die am Boden befindliche geschmolzene Masse erstarrt, entfernt das Sublimat und wiederholt diese Procedur so oft, als sich noch Krystalle am Uhrglase ansetzen. Die letzten Portionen müssen aber besonders gesammelt werden, indem sie gewöhnlich etwas gefärbt sind.

Die Analyse der aus Benzol krystallisirten, über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Base ergab folgende Resultate :

0,4878 Grm. gaben 1,1992 Kohlensäure und 0,3380 Wasser, entsprechend 67,03 pC. Kohlenstoff und 7,68 pC. Wasserstoff.

0,3140 Grm. gaben 0,7793 Kohlensäure und 0,2176 Wasser, entsprechend 67,67 pC. Kohlenstoff und 7,70 pC. Wasserstoff.

0,3611 Grm. gaben 64,27 CC. Stickstoff bei 0° und 760 MM. Barometerstand, entsprechend 22,34 pC. Stickstoff.

Bei der Analyse der sublimirten, über Schwefelsäure im verdünnten Raum getrockneten Base wurden folgende Werthe erhalten.

0,3495 Grm. gaben 0,8570 Grm. Kohlensäure und 0,2294 Grm. Wasser, entsprechend 66,86 pC. Kohlenstoff und 7,29 pC. Wasserstoff.

0,3335 Grm. gaben 0,8176 Grm. Kohlensäure und 0,2344 Wasser, entsprechend 66,86 pC. Kohlenstoff und 7,80 pC. Wasserstoff.

0,3137 Grm. gaben 56,51 CC. Stickstoff bei 0° und 760 MM. Barometerstand, entsprechend 22,64 pC. Stickstoff.

Wie aus den Ergebnissen der Analysen ersichtlich, sind die aus Benzol krystallisirte und die durch Sublimation gereinigte Base der Zusammensetzung nach identisch. Was die geringe Differenz im Kohlenstoffgehalt anbelangt, so mag sie wohl auf Rechnung der nicht vollständigen Reinheit der ersteren zu bringen sein, indem die zur Analyse verwandte Substanz eine schwach röthliche Färbung besafs.

Die sublimirten Krystalle sind selbstverständlich wasserfrei und beständiger, als die aus Wasser und Benzol erhaltenen. In geringer Quantität längere Zeit erhitzt, verflüchtigen sie sich noch unter 100° vollständig; im Uebrigen stimmen sie mit den Eigenschaften der letzteren vollkommen überein.

Eine concentrirte Aetzkalilösung ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf diese Base, es entwickelt sich dabei weder Ammoniak, noch Anilin.

Geröthetes Lackmuspapier wird von der Lösung derselben stark gebläut; dem Fichtenholz ertheilt sie eine intensive rothe Farbe.

Schwefelsäure und Oxalsäure geben, besonders in der weingeistigen Lösung, einen weifsen krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Salzverbindungen.

In Salpetersäure ist die Base leicht löslich; das salpetersaure Salz krystallisirt beim Sättigen der concentrirten weingeistigen Lösung mit verdünnter Salpetersäure in langen, stark glänzenden, nadelförmigen Krystallen.

Chlorwasser erzeugt in der wässerigen Lösung einen gelben flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der getrocknet und in starkem kochendem Weingeist gelöst beim Erkalten in langen gelben Nadeln anschiefst, die ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Ich stelle vorläufig noch keine Formel für die leichtlösliche Base auf, bis ich die schwerlösliche Verbindung und die Wirkung des Zinks und der Salzsäure auf die wein-

geistige Lösung des Nitroazoxybenzids genauer studirt habe, eine Reaction, bei der sich wohl das leichtlösliche, aber kein schwerlösliches Product zu bilden scheint.

Die *schwefelsaure Verbindung* der leichtlöslichen Base erhält man durch directes Neutralisiren der weingeistigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure, wobei jedoch, wie bereits oben bemerkt, ein Ueberschufs der Säure zu vermeiden ist. War die angewandte Base rein, so erhält man das Salz als farblosen aus silberglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit etwas starkem Weingeist nachgewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet, eine zusammenhängende, dem Benzidin ähnliche Masse bildet. In kaltem Weingeist und Aether sowohl als in heifsem ist dasselbe sehr schwerlöslich; Wasser, besonders kochendes, nimmt viel mehr davon auf. Sättigt man eine verdünnte heifse Lösung der Base in schwachem Weingeist mit Schwefelsäure, so erhält man beim Erkalten schon mit blofsem Auge kenntliche rhombische Blättchen.

Diese so wie auch das in der Kälte aus wässerigen Lösungen gefällte Salz enthalten kein Krystallwasser.

Das reine schwefelsaure Salz verändert sich an der Luft nicht, die Lösung desselben aber nimmt allmälig eine violettrothe Färbung an.

Zur Analyse wurden reine, bei 110° getrocknete Krystalle verwandt.

0,396 Grm. gaben 0,439 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 46,64 pC. Schwefelsäure.

0,5920 Grm. gaben 0,5789 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 45,85 pC. Schwefelsäure.

0,480 Grm. gaben 0,531 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 46,45 pC. Schwefelsäure.

Das *oxalsaure Salz* wird erhalten, indem man zu der in starkem Weingeist (80 pC. R.) gelösten Base eine ebenfalls

weingeistige concentrirte Lösung von reiner Oxalsäure so lange hinzufügt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. War die angewandte Base farblos, so erhält man die oxalsaure Verbindung als schneeweifsen pulverigen Niederschlag, der auf ein Filter gebracht und mit starkem Weingeist so lange gewaschen wird, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Wurde aber zur Darstellung des Salzes die rothe Base genommen, so geht die rothe Färbung auch in den Niederschlag über, und letzterer ist weder durch Waschen, noch durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten. In starkem Alkohol und Aether ist das oxalsaure Salz fast unlöslich; siedendes Wasser löst ziemlich viel davon auf und beim Erkalten scheidet sich ein grofser Theil desselben in büschelförmig vereinigten nadelförmigen Krystallen aus, die ebenfalls kein Krystallwasser enthalten.

Bei längerer Berührung mit der Luft färbt sich die Lösung violettroth, die trockenen Krystalle sind aber viel beständiger.

Beim Erhitzen fängt es sich etwa bei 130° an zu bräunen, gegen 200° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und erleidet bei gesteigerter Temperatur eine Zersetzung; es destillirt ein farbloses, im Halse der Retorte zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrendes Oel über; in der Retorte hinterbleibt ein lockerer kohliger Rückstand.

Zur Elementaranalyse wurde vollkommen reines, aus Wasser umkrystallisirtes Salz fein zerrieben und bei 110° getrocknet. Sie gab folgende Resultate :

0,4080 Grm. gaben 0,727 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser, entsprechend 48,59 pC. Kohlenstoff und 5,36 pC. Wasserstoff.

0,5270 Grm. gaben 0,9366 Grm. Kohlensäure und 0,2532 Wasser, entsprechend 48,46 pC. Kohlenstoff und 5,38 pC. Wasserstoff.

0,8184 Grm. gaben 84,41 CC. Stickstoff bei 0° und 760 MM. Barometerstand, entsprechend 12,95 pC. Stickstoff.

0,8748 Grm. gaben 90,96 CC. Stickstoff bei 0° und 760 MM. Barometerstand, entsprechend 13,05 pC. Stickstoff.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* ist in Wasser sehr leicht löslich, viel schwerer in Alkohol und Aether. Man erhält es, indem man eine concentrirte Lösung der Base in starkem (90 pC. R.) Weingeist, tropfenweise, bis zur schwach sauren Reaction, mit Salzsäure versetzt. Es bildet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der auf einem Filter mit 90procentigem Weingeist nachgewaschen und getrocknet wird. Aus der rothen, aus Benzol oder Wasser umkrystallisirten Base gewonnen, hat das Salz eine gelblichgraue Farbe, die beim Trocknen an der Luft noch dunkler wird; aus der reinen sublimirten Base bereitet ist es weifs, mit einem Stich ins Röthliche.

Die heifs gesättigte Lösung desselben in 70procentigem Weingeist scheidet das Salz beim Erkalten in grofsen rhombischen Tafeln aus, die in ihrer Mitte eine Vertiefung zeigen. Die Mutterlauge färbt sich an der Luft sehr bald veilchenblau, in dickerer Schicht betrachtet roth, verliert aber diese Färbung beim Aufkochen wieder vollständig.

Ueber Schwefelsäure im luftverdünnten Raum verloren die Krystalle des Salzes kein Wasser, desgleichen konnten sie ohne merklichen Wasserverlust bis 120° erhitzt werden; bei etwa 150° fangen sie an zu sublimiren und können, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, ohne Rückstand verflüchtigt werden. Bei schnellem starkem Erhitzen sublimiren sie nur theilweise, hinterlassen ziemlich viel eines kohligen Rückstandes und gegen das Ende der Sublimation entweicht Salzsäure. Das Sublimat ist aber nur im Anfange rein weifs, beim weiteren Verlauf der Sublimation erscheint es gewöhnlich gelb oder violett gefärbt, so dafs letztere nicht gut als Reinigungsmethode des Salzes anwendbar ist.

In dem aus Weingeist krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Salze wurde der Chlorgehalt bestimmt; die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,412 Grm. gaben 0,641 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,34 pC. Chlor.

0,485 Grm. gaben 0,761 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,94 pC. Chlor.

Das *Chloroplatinat* der Base läfst sich nur schwierig durch directes Zusammenbringen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid darstellen, indem es sich hierbei äufserst schnell zersetzt. Weit leichter wird es erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der sublimirten Base in starkem Weingeist (90 pC. R.) mit einer ebenfalls concentrirten weingeistigen Lösung von Zweifach-Chlorplatin mischt, die mit Salzsäure stark angesäuert ist. Es entsteht sogleich ein hellgelber pulveriger Niederschlag, der schnell auf ein Filter gebracht und mit einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether nachgewaschen und getrocknet werden mufs. Die Mutterlauge färbt sich sehr bald dunkelbraun, der Niederschlag ist aber ziemlich beständig.

Zu bemerken ist hier, dafs die Lösungen der Base und des Platinchlorids bei möglichst niedriger Temperatur gemischt werden müssen, widrigenfalls man einen schwarzbraunen Niederschlag erhält.

Es war mir daher auch nicht möglich, diese Verbindung umzukrystallisiren, indem sie beim Lösungsversuch in Wasser oder Alkohol sich augenblicklich unter Braunfärbung zerzetzte.

Die Platinbestimmung in der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung ergab folgende Resultate:

0,580 Grm. gaben 0,207 Grm., entsprechend 35,68 pC. Platin.

0,3365 Grm. gaben 0,1205 Grm., entsprechend 35,80 pC. Platin.

Ueber die Zersetzung der Brenztraubensäure durch Barythydrat;

von Dr. C. *Finck*.

Die Brenztraubensäure kann ihrer Formel $C_6H_4O_6$ nach mit der Glyoxylsäure $C_4H_2O_6$ homolog sein, und es war daher zu untersuchen, ob sie durch Einwirkung überschüssiger Basen in ähnlicher Weise, wie letztere, eine Spaltung erleiden würde.

Zur Darstellung der Brenztraubensäure wurde Weinsäure der trockenen Destillation unterworfen, das braun gefärbte Destillat rectificirt und das zwischen 130 bis 160° übergehende Product gesondert aufgefangen. Sättigt man dieses saure Destillat, welches ein Gemenge von Essigsäure und Brenztraubensäure ist, mit überschüssigem Barythydrat, so entsteht ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag, der in Brenztraubensäure, Essigsäure, sowie in Salz- und Salpetersäure leicht löslich ist. Aus der essigsauren Lösung scheidet sich der Niederschlag wieder krystallinisch ab; in kaltem, besonders aber in warmem Wasser, ist er etwas löslich und ertheilt demselben eine alkalische Reaction.

Dieser Niederschlag ist, wie die Analyse desselben auch nachher erwies, basisch-brenztraubensaurer Baryt, während der neutrale brenztraubensaure Baryt in Wasser leicht löslich ist.

Um die Zusammensetzung dieses Niederschlags zu ermitteln, wurde eine Lösung von Brenztraubensäure in ausgekochtem destillirtem Wasser mit einer klaren Lösung von Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und der entstandene Niederschlag in einem wohlverschlossenen Glase durch Decantation ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,5265 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4465 schwefelsauren Baryt.
II. 0,429 Grm. gaben 0,359 schwefelsauren Baryt.
III. 0,478 Grm. gaben 0,2635 Kohlensäure (im Kaliapparat) und 0,0675 HO *).
IV. 0,5835 Grm. gaben 0,3215 CO_2 (im Kaliapparat) und 0,075 HO.
V. 1,06 Grm. über SO_3 getrocknete Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0177 oder 1,67 pC. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{18}H_9Ba_3O_{18}$ + BaO, HO für das lufttrockene Salz; bei 120° entweicht 1 Aeq. Wasser (berechnet 1,63 pC.):

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	19,88	—	—	19,40	19,35
H_9	9	1,66	—	—	1,58	1,42
Ba_4	274	50,46	49,88	49,22	—	—
O_{19}	152	28,00	—	—	—	—
	543	100,00.				

Durch Kochen mit Wasser oder auch schon durch Auswaschen mit siedendem Wasser wird der Verbindung das Barythydrat theilweise entzogen; ebenso scheidet sie sich aus essigsaurer Lösung durch Uebersättigen mit Barytwasser nicht ganz unverändert ab, wie sich aus Barytbestimmungen des auf diese Weise behandelten Niederschlages ergab.

Der Uebergang der krystallinischen Modification der brenztraubensauren Salze in die amorphe Modification scheint hiernach darin zu beruhen, dafs die Brenztraubensäure ihr Molecul verdreifacht, so dafs die nicht flüchtige Säure, die aus den unkrystallinischen brenztraubensauren Salzen abgeschieden wird, die Formel $C_{18}H_{12}O_{18} = 3\,(C_6H_4O_6)$ hat.

*) Sämmtliche Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoff gemacht, wenn es nicht anders angegeben ist.

Kocht man diesen basisch-brenztraubensauren Baryt mit überschüssigem Barythydrat in einer Retorte, die mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, 6 bis 10 Stunden lang, so sieht man deutlich, dafs eine Zersetzung vor sich gegangen ist, ohne dafs flüchtige Producte dabei auftraten, denn an der Stelle des amorphen Niederschlags hat sich ein krystallinischer gebildet, der aus oxalsaurem Baryt bestand. Die überstehende gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde durch Filtriren von dem oxalsauren Baryt getrennt, das darin enthaltene überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure entfernt und der an Säuren gebundene Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Eindampfen des Filtrats im Wasserbad blieb ein etwas gelbbraun gefärbter saurer Syrup zurück, aus dem sich nach einiger Zeit krystallinische Massen abschieden, welche auf einem Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurden.

Um diese von dem anhängenden Farbstoff zu befreien, habe ich die Substanz mehrere Male aus wasserhaltigem Weingeist umkrystallisirt, in Barytwasser gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Die auf diese Weise behandelte Substanz stellte ein weifses krystallinisches Pulver dar, welches sich sowohl in kaltem als in heifsem Wasser nur wenig löst, demselben jedoch eine saure Reaction ertheilt. In Aether und Weingeist ist sie in reichlicher Menge löslich und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in weifsen sternförmigen Krystallen ab. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt schmilzt sie ohne sich zu schwärzen und sublimirt dabei unzersetzt, wenn sie nicht zu stark erhitzt wurde, in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen.

Ihr Schmelzpunkt wurde zu 287° bestimmt, sie erstarrt nur wenige Grade darunter bei 285° (uncorrigirt).

In concentrirter Salpetersäure löst sie sich beim Kochen leicht auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert daraus

ab; eben so ist sie in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung löslich, auf Zusatz von Wasser fällt sie unverändert wieder aus.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° kein Wasser.

I. 0,1925 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,426 CO_2 und 0,0865 HO.

II. 0,204 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd 0,446 CO_2 und 0,0905 HO.

III. 0,3855 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,830 CO_2 und 0,150 HO.

IV. 0,2578 Grm. gaben 0,563 CO_2 und 0,1075 HO.

Aus diesen Analysen leitet sich die Formel $C_{18}H_8O_8$ ab.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	60,00	59,84	59,82	59,1	59,54
H_8	8	4,44	4,99	4,87	4,5	4,63
O_8	64	35,56	—	—	—	—
	180	100,00				

Nach der procentischen Zusammensetzung kommt ihr dieselbe Formel zu, wie der Benzoglycolsäure und der von Persoz entdeckten und von A. W. Hofmann *) näher untersuchten Insolinsäure **). Sie unterscheidet sich jedoch leicht von dieser durch ihre Löslichkeit in Aether und Weingeist.

Wegen ihrer Entstehung aus Brenztraubensäure gebe ich ihr die Bezeichnung : *Uvitinsäure*.

Ich habe folgende Salze der Säure untersucht, die ich theils direct, theils durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz darstellte. Stärkere Säuren scheiden sie aus ihren Salzen unverändert ab.

*) Diese Annalen XCVII, 197.

**) Vorausgesetzt, dafs die von Hofmann gegebene Formel richtig ist, was nach den Untersuchungen von Warren de la Rue und Müller (diese Annalen CXXI, 88) nicht der Fall zu sein scheint.

Das *Kalisalz* ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln und wird aus wässeriger Lösung auf Zusatz von Alkohol ausgeschieden.

Mit *Natron* bildet sie eine warzenförmig krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls in Wasser leicht löslich ist und sich gegen Alkohol dem Kalisalz analog verhält.

Das *Ammoniaksalz* ist dem Kalisalz sehr ähnlich, wird aber aus wässeriger Lösung durch Alkohol nicht abgeschieden.

Baryt und *Kalk* bilden in Wasser leicht lösliche, aber nur schwierig krystallisirende Verbindungen.

Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes wurde durch Zinkvitriol-, Eisenvitriol-, Nickel- und Kobaltlösung nicht verändert, dagegen brachte Eisenchlorid einen starken rothgelben, Bleizuckerlösung einen weifsen und Sublimatlösung nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich, einen ebenfalls weifsen Niederschlag hervor.

Krystallinische Niederschläge entstehen nur mit Kupfervitriollösung und salpetersaurem Silberoxyd. Der erstere ist von hellgrüner Farbe, konnte jedoch aus Mangel an Material nicht in hinlänglicher Menge zur Analyse hergestellt werden.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser nur schwierig löslich, leichter in kochendem, und schwärzt sich dem Licht ausgesetzt nur langsam; es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

I. 0,3468 Grm. des krystallisirten Silbersalzes lieferten 0,350 CO_2, 0,057 HO und 0,187 Ag.

II. 0,330 Grm. gaben 0,179 Grm. Ag.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{18}H_6Ag_2O_8$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{18}	108	27,41	27,52	—
H_6	6	1,52	1,82	—
Ag_2	216	54,82	53,92	54,24
O_8	64	16,25	—	—
	394	100,00.		

Aus der Zusammensetzung dieses Silbersalzes geht hervor, dafs die Uvitinsäure eine zweibasische Säure ist.

Die syrupartige Flüssigkeit, aus der sich die Uvitinsäure abschied, zeigt eine stark saure Reaction und kann durch weiteres Eindampfen und Stehen an der Luft nicht zum Krystallisiren gebracht werden; mit Wasser und Alkohol ist sie in jedem Verhältnifs mischbar. Sie löst sich auch in Aether.

In einer Retorte erhitzt bläht sie sich stark auf und verkohlt zuletzt unter Entwickelung brenzlicher Dämpfe.

Diese Säure, welche ich *Uvitonsäure* nennen will, ist eine viel stärkere Säure als die oben beschriebene, sie vereinigt sich direct mit den Oxyden und kohlensauren Salzen der schweren Metalle zu neutralen Salzen; dieselben sind in Wasser fast alle sehr leicht löslich und bleiben beim Abdampfen als amorphe Massen zurück. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd- und -Oxydulsalzen, sowie mit Bleizuckerlösung und salpetersaurem Silber in Wasser unlösliche Niederschläge. Die in Wasser löslichen Salze werden aus der wässerigen Lösung durch Weingeist ausgefällt, mit Ausnahme der Alkalisalze. Zur Analyse wurden verwendet das Blei-, Kupfer-, Zink- und Barytsalz. Das Silbersalz eignet sich nicht gut zur Analyse, da es in der Wärme, sowie im Licht zu rasch geschwärzt wird.

Um das Barytsalz herzustellen, wurde die wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die

klare Lösung des Salzes mit absolutem Alkohol versetzt, der entstandene Niederschlag mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Salz ist ein weifses lockeres Pulver, welches sich in Wasser leicht löst und ziemlich luftbeständig ist. Der noch etwas feuchte Niederschlag zieht jedoch schnell Wasser aus der Luft an und zerfliefst zu einer gummiartigen Masse.

1,425 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,063 Grm. Wasser.

I. 0,3905 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,318 CO_2, 0,097 HO und 0,237 CO_2BaO.

II. 0,376 Grm. gaben 0,3165 CO_2, 0,0915 HO und 0,228 CO_2BaO.

III. 0,452 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,3785 CO_2, 0,107 HO und 0,271 CO_2BaO.

Es läfst sich aus diesen Analysen folgende Formel ableiten: $2 (C_{18}H_{10}O_{12}) + 5 BaO + 4 aq.$

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{36}	216	26,6	25,9	26,6	26,5
H_{20}	20	2,5	2,8	2,7	2,62
5 BaO	382,5	47,2	47,5	47,4	46,52
O_{24}	192	23,7	—	—	—
	810,5	100,0			
4 HO	36	4,25			4,42 pC. aq.

Das Zinksalz wurde auf ähnliche Weise wie das Barytsalz aus kohlensaurem Zinkoxyd dargestellt. Nach dem Trocknen über SO_3 ist es ein sehr leichtes luftbeständiges Pulver, welches sich in Wasser mit Hinterlassung von etwas Zinkoxyd löst.

0,5522 Grm. des über SO_3 getrockneten Niederschlages verloren bei 120° 0,088 HO.

I. 0,248 Grm. gaben 0,298 CO_2, 0,0815 HO und 0,0812 ZnO.

II. 0,278 Grm. gaben 0,3405 CO_2, 0,0905 HO und 0,0985 ZnO,

entsprechend der Formel $2 (C_{18}H_{10}O_{12}) + 5 ZnO + 12 aq.$

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{36}	216	34,2	33,46	33,4
H_{20}	20	3,1	3,72	3,6
5 ZnO	203	32,3	33,4.	33,6
O_{24}	192	30,4	—	—
	631	100,0.		
12 HO	108	14,6		15,0 pC. aq.

Das *Kupfersalz*, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd in Lösung erhalten und durch absoluten Alkohol daraus gefällt, ist ein hellgrünes Pulver, in Wasser unter Hinterlassung von etwas Kupferoxydhydrat löslich.

1,0195 Grm. des über SO_3 getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0975 HO.

0,4030 Grm. gaben 0,490 CO_2, 0,1128 HO und 0,1455 Kupferoxyd.

Die Formel $C_{18}H_{10}O_{12}$, 3 CuO + 4 aq. verlangt:

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	32,46	32,5
H_{10}	10	3,00	3,1
3 CuO	119	35,74	35,5
O_{12}	96	28,80	—
	333	100,00.	
4 HO	36	9,7 pC.	9,5 pC. aq.

Bleisalz. — Zur Darstellung des Bleisalzes wurde die verdünnte Säure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt; der entstandene Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein gelblichweißes Pulver dar, welches in Wasser vollkommen unlöslich ist.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verloren 0,607 Grm. 0,030 HO.

0,4525 Grm. gaben 0,380 CO_2 und 0,0825 HO.

0,4725 Grm. gaben 0,367 PbO,

entsprechend der Formel 2 $(C_{18}H_{10}O_{12})$ + 5 PbO + 5 aq.:

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	21,9	22.9
H_{20}	20	2,0	2,2
5 PbO	558,5	56,6	56,7
O_{24}	192	19,5	—
	986,5	100,0.	
5 HO	45	4,5 pC.	4,9 pC. aq.

Nach den Analysen dieser Salze läfst sich die Zusammensetzung der in den Salzen enthaltenen Säure durch die Formel $C_{18}H_{10}O_{12}$ ausdrücken, womit entweder 3 oder $2^1/_2$ Aeq. Basis verbunden sind. Nimmt man an, dafs diefs basische Salze und dafs in den neutralen Salzen der Säure 2 Aeq. Base enthalten seien, so wäre die Formel der freien Säure $C_{18}H_{12}O_{14}$. Dieser Formel nach könnte man die Säure als aus Milchsäure und Brenztraubensäure gepaart betrachten; es ist nämlich

$$C_{18}H_{12}O_{14} = 2(C_6H_6O_6) + C_6H_4O_6 - 4\,HO.$$

Kocht man die Säure in einer Retorte mit concentrirter Salpetersäure, so entwickeln sich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure und beim Concentriren der Flüssigkeit setzen sich neben Krystallen von Oxalsäure auch solche von Uvitinsäure ab; die klare saure Lösung wurde mit Kreide neutralisirt, die Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und der entstandene Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterliefs beim Eindampfen einen sauren Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die Salze dieser Säure sind unkrystallinisch und wurden nicht näher untersucht.

Vergleicht man die Formeln der Uvitinsäure, der Uvitonsäure und der modificirten Brenztraubensäure mit einander, so sieht man, dafs die Entstehung der ersteren auf einer Reduction der letzteren beruht; es ist nämlich

Brenztraubensäure	$C_{18}H_{12}O_{18}$
Uvitonsäure	$C_{18}H_{12}O_{14}$
Uvitinsäure	$C_{18}H_8O_8$.

Indem also ein Theil der Brenztraubensäure zu Oxalsäure oxydirt wird, verwandelt sich ein anderer Theil derselben unter Verlust von Sauerstoff in die beiden anderen Säuren.

In ähnlicher Weise geht die Glyoxylsäure $C_4H_2O_6$ bei der Behandlung mit Barytwasser in Oxalsäure über, indem gleichzeitig ein anderer Theil durch Reduction Glycolsäure liefert :

$$2(C_4H_2O_6) + 2HO = C_4H_2O_8 + C_4H_4O_6.$$

Bei der Brenztraubensäure ist dieser Vorgang aber verwickelter, vielleicht aus dem Grunde, weil diese Säure bei der ersten Einwirkung von Barythydrat ihr Molecul verdreifacht und zuerst in $C_{18}H_{12}O_{18}$ sich verwandelt. Von der Entstehung der drei Säuren aus Brenztraubensäure giebt folgende Gleichung Rechenschaft :

$$\begin{array}{lll} 2(C_{18}H_{12}O_{14}) = & C_{36}H_{24}O_{28} & \text{Uvitonsäure} \\ +1(C_{18}H_8O_8) = & C_{18}H_8\,O_8 & \text{Uvitinsäure} \\ +3(C_4H_2O_8) = & C_{12}H_6\,O_{24} & \text{Oxalsäure} \\ \hline & C_{66}H_{38}O_{60} & \\ & +\ H_6\,O_6 & \\ \hline & C_{66}H_{44}O_{66} = 11\,(C_6H_4O_6). & \end{array}$$

Da ich mich mit den Oxydationsproducten der Uvitonsäure nicht eingehender beschäftigen will, schliefse ich diese Arbeit hiermit ab, und benutze die Gelegenheit, Herrn Prof. **Strecker** für den Rath, den er mir dabei zu ertheilen die Güte hatte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Tübingen, im December 1861.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours.*

(Fortsetzung der S. 71 abgebrochenen Abhandlung.)

Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen *).

Wenn die Untersuchung der Verbindungen, welche Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. a. eingehen, uns hinlänglich Analogieen angezeigt hat, um die vier erstgenannten Elemente als in Eine Familie gehörig betrachten zu lassen, so treten bei der Untersuchung der Verbindungen, welche diese Elemente mit den Alkoholradicalen bilden, noch andere viel deutlichere Aehnlichkeiten hervor, so dafs die seit mehr als vierzig Jahren angenommene Classification in der vollständigsten Weise gerechtfertigt wird.

In der That, wenn wir zwischen den Sauerstoff-, den Schwefel-, den Chlor- und anderen Verbindungen des Phosphors und des Arsens Analogieen finden, welche diese zwei Elemente als sich in ihrem Verhalten ganz entsprechende erscheinen lassen, so zeigt der Stickstoff, was die Verbindungen mit denselben anderen Körpern betrifft, die erheblichsten Unähnlichkeiten. Es zeigen z. B. die salpetrige Säure und die Salpetersäure, verglichen mit der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure oder der arsenigen Säure und der Arsensäure, nur bezüglich der atomistischen Zusammensetzung Analogieen, sofern die beiden erstgenannten Säuren nur Ein

---

*) Vorläufige Mittheilungen über einzelne der hier beschriebenen Resultate wurden schon in diese Annalen CXII, 228 und CXVI, 364 aufgenommen. *D. R.*

Aeq. Basis sättigen, während die vier anderen offenbar mehrbasisch sind. — Andererseits ist, wenn auch das Ammoniak eine der des Arsenwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs entsprechende Zusammensetzung hat, das chemische Verhalten dieser Körper wesentlich verschieden, sofern das Ammoniak eine starke Base ist, während dem Arsenwasserstoff und dem Phosphorwasserstoff das Vermögen abgeht, sich mit Säuren zu vereinigen. Während endlich der Phosphor und das Arsen sich mit Chlor in Folge so starker Verwandtschaft vereinigen, dafs diese Verbindungen unter intensiver Wärme- und Lichtentwickelung vor sich gehen, ist die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Chlor so schwach, dafs man diese beiden Körper nur auf indirectem Wege mit einander vereinigen kann und dafs die Verbindung derselben, wenn wirklich dargestellt, sich unter den schwächsten Einflüssen zu zersetzen strebt.

Vergleichen wir aber die Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors, des Arsens und des Antimons mit Aethyl oder Methyl unter einander, so sehen wir zwischen jenen vier Elementen so enge Beziehungen, so schlagende Analogieen auftreten, dafs es nun unmöglich wird, sie nicht zusammenzustellen. Die zwischen diesen merkwürdigen Verbindungen sich zeigenden Verschiedenheiten sind gleichsam nur noch Schattirungen, welche sich allmälig bis zum vollständigen Verschwinden abstufen.

Hofmann's merkwürdige Untersuchungen über die zusammengesetzten Ammoniake haben uns gelehrt, dafs das Methyl, das Aethyl und die damit homologen Radicale mit dem Stickstoff eine so zu sagen unbegrenzte Zahl von Verbindungen bilden können, welche auf die durch die Formeln NX_3 und NX_5 ausgedrückten Gruppirungen der Atome zu beziehen sind. Diese Verbindungen, welche Kohlenwasserstoffe in sich enthalten deren chemische Functionen denen des Wasserstoffs

vergleichbar sind, zeigen, wie man vorhersehen konnte, denen des Ammoniaks ähnliche Eigenschaften.

Der Phosphor, das Arsen und das Antimon, welche Elemente zu der Familie des Stickstoffs gehören, bilden gleichfalls mit den Alkoholradicalen bestimmte Verbindungen, die auf die beiden vorgenannten Gruppirungen zu beziehen sind. Aber während man für den Stickstoff bezüglich der Gruppirung NX_3 drei bestimmte Verbindungen von der Form:

$$N\begin{cases}H\\H\\X\end{cases},\qquad N\begin{cases}H\\X\\X\end{cases},\qquad N\begin{cases}X\\X\\X\end{cases}$$

kennt, sind für den Phosphor, das Arsen und das Antimon nur Verbindungen bekannt, in welchen die drei Wasserstoffmolecule des Phosphor-, Arsen- oder Antimonwasserstoffs durch drei Molecule eines Alkoholradicals ersetzt sind und welche somit der dritten Gruppirungsart entsprechen.

Zwischen dem Ammoniak und den ihm analogen Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens u. s. w. zeigt sich keine Aehnlichkeit, aufser in der übereinstimmenden atomistischen Zusammensetzung; bezüglich des chemischen Verhaltens sind diese Körper ganz und gar verschieden. So zeigt, während das Ammoniak eine starke Base ist die mit den kräftigsten Alkalien wetteifern kann, der Phosphorwasserstoff kaum bemerkbare basische Eigenschaften, und der Arsenwasserstoff und der Antimonwasserstoff sind ganz neutrale Substanzen.

Mehr Uebereinstimmung beobachtet man für die sich entsprechenden Verbindungen, in welchen der ganze Wasserstoffgehalt durch Alkoholradicale ersetzt ist; so z. B. findet man bei der Vergleichung der Verbindungen

$$NMe_3, \qquad PMe_3, \qquad AsMe_3, \qquad SbMe_3$$

viel deutlichere Aehnlichkeiten in den Eigenschaften, die jedoch noch ziemlich weit entfernte sind, wenn man die äufsersten Glieder betrachtet.

Bringt man nun diese verschiedenen Verbindungen mit Jodmethyl zusammen, so vereinigen sie sich kräftig schon bei bloſser Berührung mit demselben, und man erhält vier Producte, die nicht nur ganz analoge Formeln besitzen, sondern die nun auch eine solche Uebereinstimmung in den Eigenschaften zeigen, daſs nur die Analyse, indem sie uns den Stickstoff, den Phosphor, das Arsen und das Antimon zu isoliren erlaubt, uns darthun kann, daſs wir es hier mit vier wirklich verschiedenen Substanzen zu thun haben. Werden diese vier Verbindungen, welche unter sich isomorph sind, mit Silberoxyd behandelt, so tritt ihr Jodgehalt in der Form von Jodsilber aus und sie werden zu vier äuſserst caustischen Substanzen, deren Eigenschaften denen des Kali's und des Natrons, mit welchen Alkalien sie die gröſsten Aehnlichkeiten zeigen, ganz vergleichbar sind.

Die Untersuchung dieser verschiedenen Producte ist durch die von Einem derselben so vorgezeichnet, daſs daraus die schlagendste Bestätigung dafür, es seien Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon zu einer und derselben Familie zusammenzustellen, hervorgeht.

Da Alles, was auf die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Methyl und den dem letzteren homologen Radicalen Bezug hat, durch Hofmann's ausgedehnte Arbeiten in möglichst vollständiger Weise bekannt ist, so knüpfte sich ein gewisses Interesse daran, analoge Verbindungen in der Reihe des Phosphors, des Arsens und des Antimons hervorzubringen und diese neuen Producte einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, um festzustellen, ob sie mit den entsprechenden Gliedern der Stickstoffreihe Uebereinstimmung oder Verschiedenheiten zeigen. Ich habe schon, gemeinsam mit Hofmann, in einer früher *) veröffentlichten Abhandlung in Beziehung

*) Diese Annalen CIV, 1.

auf die Phosphorverbindungen dargethan, dafs die 3 At. Aethyl und 3 At. Methyl enthaltenden Verbindungen die vollständigste Aehnlichkeit mit dem Triäthylamin und dem Trimethylamin zeigen, und weitere Untersuchungen des Letzteren haben diese Analogieen in der unbestreitbarsten Weise bestätigt, indem sie uns eine Reihe von Producten kennen lehrten, die nach der Gesammtheit ihrer Eigenschaften mit den unter ähnlichen Umständen hervorgebrachten Stickstoffverbindungen übereinkommen; dahin gehören die phosphorhaltigen Harnstoffe und die mehratomigen Phosphorbasen.

Es blieb noch übrig, für die Reihe des Arsens eine der vorhergehenden Untersuchung analoge Arbeit durchzuführen, um möglichst die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die Aehnlichkeiten und die Unähnlichkeiten festzustellen, welche sich für die verschiedenen Glieder dieser Reihe im Vergleich mit den entsprechenden Gliedern der vorgenannten Reihen ergeben können.

Es läfst sich heutzutage nicht mehr die wahre Constitution des Kakodyls verkennen, dessen Untersuchung in einer so scharfen und bemerkenswerthen Weise durch Bunsen's wahrhaft klassische Arbeit gegeben wurde. Dafs diese merkwürdige Substanz die Rolle eines Radicals spielt, wurde hier mit Bestimmtheit dargelegt, aber seine wahre Constitution blieb noch unbekannt. Als Paul Thénard die Existenz dieser merkwürdigen phosphorhaltigen Verbindungen kennen gelehrt hatte, welche bei der wechselseitigen Einwirkung von Chlormethyl und Phosphorcalcium entstehen, verbreitete sich über die Natur des Kakodyls mehr Licht. Ich habe die Darlegung der Natur dieses Körpers vervollständigt, indem ich gemeinsam mit Riche in einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit*) zeigte, dafs diese Verbindung bei der

---

*) Diese Annalen XCII, 361. Vgl. Landolt's Untersuchungen über die Arsenäthyle in diesen Annalen LXXXIX, 301. *D. R.*

Einwirkung von Jodmethyl auf Arsenkalium oder Arsennatrium entsteht, wenn diese Legirungen reich an Alkalimetall sind und ein Ueberschufs der Methylverbindung vermieden wird.

Die Bildung des Kakodyls unter solchen Umständen legt die Constitution desselben in klarster Weise dar. Diese Verbindung erweist sich nun als Arsendimethylür, $As(C_2H_3)_2$. Da hierbei die gleichzeitige Bildung von Jod-Arsenmethylium beobachtet wird, dessen Menge in dem Mafse wächst als man das Jodmethyl in wachsenden Mengen anwendet, so wurde es wahrscheinlich, dafs das Jod-Arsenmethylium sich in Folge weiterer Einwirkung des Jodmethyls auf das Kakodyl oder auf das gleichzeitig entstehende Arsentrimethylür $As(C_2H_3)_3$ bildet; welche Vermuthung sich denn auch vollständig bestätigt fand.

Mischt man nämlich einerseits Jodmethyl mit Arsentrimethyl, so erwärmt sich das Gemische und erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche Nichts Anderes als Jod-Arsenmethylium ist; bringt man andererseits in einen langhalsigen Kolben, welchen man geneigt hält um das Herausschleudern seines Inhalts zu verhüten, ein Gemische von gleichen Theilen Kakodyl und Jodmethyl, so erwärmt sich dasselbe bald ziemlich stark und wird zuletzt zu einer krystallinischen Masse, welche eine grofse Menge Jod-Arsenmethylium enthält. Das Brommethyl und das Chlormethyl verhalten sich in ähnlicher Weise. Bei diesen Einwirkungen erhält man aufser Chlor-, Brom- oder Jod-Arsenmethylium auch Chlor-, Brom- oder Jod-Kakodyl. Diefs wird ausgedrückt durch die Gleichung :

$$2\,[As(C_2H_3)_2] + 2\,C_2H_3R = As(C_2H_3)_2R + As(C_2H_3)_4R,$$

wo R Chlor, Brom oder Jod bedeutet.

Bei der wechselseitigen Einwirkung von Jodmethyl auf

eine Legirung aus Arsen und einem Alkalimetall erhält man also Verbindungen, welche den drei Gruppirungen :

AsX_2, AsX_3 und AsX_5

angehören, und die letzte, dem Sättigungsverhältnifs entsprechende, macht die Hauptmenge in dem, was bei dieser Einwirkung resultirt, aus.

Einwirkung des freien Arsens und der Verbindungen desselben mit Metallen auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale.

Nachdem die Natur der sich unter diesen Umständen bildenden Verbindungen festgestellt war, stellte ich mir die Aufgabe, zu untersuchen, wie Jodmethyl und Jodäthyl in geschlossenen Gefäfsen bei 160 bis 180° auf freies Arsen und auf Verbindungen des Arsens mit verschiedenen Metallen einwirken.

Reines Arsen wird feingepulvert mit dem zweifachen Gewichte Jodmethyl in eine Röhre von grünem Glas gebracht, diese zugeschmolzen und während 20 bis 24 Stunden bei 160 bis 175° erhalten. Bei dem Erkalten wird der Inhalt der Röhre zu einer dunkel-rothbraunen krystallinischen Masse, die sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol löst und bei dem Verdunsten des Alkohols in schönen röthlichen dünnen Nadeln ausscheidet, welche stark glänzen, so lange sie noch von der alkoholischen Flüssigkeit benetzt sind, aber beim Trocknen matt werden. Dieses Product schmilzt bei gelindem Erwärmen und erstarrt dann bei dem Erkalten zu schönen glänzenden Tafeln. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Zersetzung zu erleiden. Durch heifse concentrirte Aetzkalilösung wird es zu Jodarsen und Jod-Arsenmethylium zersetzt, welches letztere sich als eine ölige, bei dem Erkalten bald erstarrende Substanz abscheidet. Wieder mit Alkohol behandelt, löst sich diese Substanz in reichlicher

Menge und scheidet sich aus dieser Lösung bei langsamem Verdunsten derselben in würfelförmigen Krystallen ab.

Das durch Einwirkung des Arsens auf Jodmethyl erhaltene krystallisirte Product ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_8H_{12}As_2J_4$ entsprechen:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	6,47	C_8	48	6,68
Wasserstoff	1,76	H_{12}	12	1,67
Arsen	—	As_2	150	20,88
Jod	70,87	J_4	508	70,77
			718	100,00.

Die Art, wie diese Verbindung sich bei der Einwirkung von Aetzkali zersetzt, zeigt deutlich, dafs sie eine Doppelverbindung von 1 Aeq. Jodarsen und 1 Aeq. Jod-Arsenmethylium ist, und ihr also die Formel

$$C_8H_{12}As_2J_4 = AsJ_3, As(C_2H_3)_4J$$

zukommt.

Die durch Spaltung dieser Verbindung mittelst Aetzkali resultirende krystallisirbare Substanz ergab 18,18 pC. C, 4,69 H und 48,54 u. 48,37 J, entsprechend der Formel des Jod-Arsenmethyliums $As(C_2H_3)_4J$, nach welcher sich 18,32 pC. C, 4,58 H und 48,47 J berechnen.

Destillirt man die Verbindung von Jodarsen mit Jod-Arsenmethylium mit Stücken von Kalihydrat, anstatt sie mit concentrirter Kalilauge zu kochen, so zersetzt sie sich unter Verflüchtigung einer grofsen Menge Arsentrimethyl.

Arsenzink wird durch Jodmethyl, wenn mit diesem in geschlossenen Gefäfsen auf 160 bis 170° erhitzt, angegriffen. Läfst man die Einwirkung 20 Stunden lang andauern, so enthalten die Röhren nun eine sehr harte grauliche Substanz. Wird diese gepulvert mit Alkohol ausgezogen, so krystallisiren dann aus dieser Lösung schwach gelbliche Krystalle,

welche durch Aetzkali zu Jodkalium, Zinkoxyd und Jod-Arsenmethylium zersetzt werden. Wird dieses krystallisirbare Product über Kalihydrat destillirt, so erhält man Arsentrimethyl als eine zugleich ätherartig und arsenikalisch riechende klare Flüssigkeit. Bei der Analyse ergab das krystallinische Product Zahlen, welche der Formel

$$C_8H_{12}AsZnJ_2 = ZnJ,\ As(C_2H_3)_4J$$

entsprechen:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	11,14	C_8	48	11,37
Wasserstoff	2,98	H_{12}	12	2,84
Arsen	—	As	75	17,79
Zink	—	Zn	33	7,79
Jod	59,86	J_2	254	60,21
			422	100,00.

Erhitzt man Arsencadmium mit Jodmethyl in geschlossenen Gefäfsen auf 170 bis 180°, so wirken beide Substanzen auf einander ein. Das Product der Einwirkung giebt bei der Behandlung mit siedendem Alkohol an diesen eine Substanz ab, welche sich bei dem Erkalten der Lösung in prismatischen Nadeln von weifser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe ausscheidet, die mit der bei der weiter unten zu besprechenden Einwirkung von Jodäthyl auf Arsencadmium entstehenden Aethylverbindung isomorph sind. Diese Verbindung wird durch Kalilauge entsprechend wie die vorhergehende zersetzt; über Stücke von Kalihydrat destillirt giebt sie Arsentrimethyl. Sie ergab 56,75 pC. J; nach der Formel $C_8H_{12}AsCdJ_2 = CdJ,\ As(C_2H_3)_4J$ berechnen sich 57,08 pC. J.

Erhitzt man ein Gemenge von gepulvertem Arsen und Jodäthyl in geschlossenen Röhren auf 160 bis 170°, so verschwindet das Arsen allmälig und man erhält zuletzt eine braune Flüssigkeit, die bei dem Erkalten krystallinisch, zu

einer aus schönen rothbraunen Tafeln bestehenden Masse erstarrt. Dieses Product löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt bei dem Verdunsten dieser Lösung in schönen dünnen Nadeln von röthlicher Farbe, welche noch feucht starken Glanz zeigen, bei dem Trocknen aber matt werden. Diese Verbindung schmilzt bei gelindem Erwärmen und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen. Durch Behandlung mit siedender concentrirter Kalilauge wird sie entfärbt und es scheidet sich ein klares schweres, bei dem Erkalten erstarrendes Oel aus; wird der so erhaltene Kuchen, welcher krystallinische Textur zeigt, gepulvert und während einiger Zeit der Luft ausgesetzt, um das darin enthaltene Aetzkali zu kohlensaurem Salze werden zu lassen, und dann mit siedendem Alkohol behandelt, so bleibt das kohlensaure Kali ungelöst, während sich der gröfste Theil des festen Productes sehr leicht auflöst und bei dem Verdunsten der Lösung in farblosen Prismen ausscheidet, die Nichts Anderes als Jod-Arsenäthylium sind.

Die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Arsen auf Jodäthyl erhaltenen krystallisirten Productes entspricht der Formel

$$C_{16}H_{20}As_2J_4 = AsJ_3, As(C_4H_5)_4J:$$

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	12,23		C_{16}	96	12,40
Wasserstoff	2,65		H_{20}	20	2,58
Arsen	—		As_2	150	19,38
Jod	65,60	65,47	J_4	508	65,64
				774	100,00.

Dafs die durch Spaltung dieser Verbindung mittelst Kalilauge erhaltene, in farblosen Prismen krystallisirende Substanz wirklich Jod-Arsenäthylium ist, geht aus den damit vorgenommenen analytischen Bestimmungen hervor. Sie ergab 29,92 pC. C, 6,45 H und 39,72 J; nach der Formel $As(C_4H_5)_4J$

berechnen sich 30,18 pC. C, 6,28 H und 39,93 J. — Das aus jener Verbindung durch wiederholte Destillation derselben über Stücke von Aetzkali erhaltene Arsentriäthyl war ganz rein, siedete bei 142°, und ergab 44,22 pC. C und 9,35 H; nach der Formel $As(C_4H_5)_3$ berechnen sich 44,45 pC. C und 9,25 H.

Läfst man Jodäthyl auf gepulvertes Arsenzink in zugeschmolzenen Glasröhren bei 170 bis 175° einwirken, so erhält man nach etwa 24stündigem Erhitzen eine zusammenhängende grauliche Masse, welche unverändertes Arsenzink einschliefst und über welcher unzersetzt gebliebenes Jodäthyl steht. Wird das feste Product zerkleinert und mit Alkohol ausgezogen, so nimmt dieser eine feste Substanz auf; bei dem freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung krystallisiren schwach gelbliche glänzende Prismen, die an den Enden durch sehr deutliche pyramidale Zuspitzungen begrenzt sind. Diese Krystalle werden durch concentrirte Kalilauge zu Jodkalium, Zinkoxyd und Jod-Arsenäthylium zersetzt, welches letztere sich bei Anwendung siedender Lösungen als klares schweres, bei dem Erkalten bald zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Oel ausscheidet; destillirt man die Krystalle über festes Kalihydrat, so erhält man eine farblose klare, bei 142° siedende Flüssigkeit, welche reines Arsentriäthyl ist.

Die Zusammensetzung der Krystalle wurde der Formel $ZnJ, As(C_4H_5)_4J$ entsprechend gefunden :

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	19,62		C_{16}	96	20,08
Wasserstoff	4,18		H_{20}	20	4,19
Arsen	—		As	75	15,69
Zink	—		Zn	33	6,90
Jod	53,05	52,98	J_2	254	53,14
				478	100,00.

Wendet man Arsencadmium an der Stelle des Arsenzinks an und läfst die Einwirkung wie vorher in geschlossenen Gefäfsen bei 170 bis 175° vor sich gehen und 20 bis 24 Stunden lang andauern, so tritt ein ähnlicher Erfolg ein. Das Product dieser Einwirkung giebt an siedenden Alkohol eine Substanz ab, welche bei dem Erkalten der filtrirten Lösung in schönen schwach gelblich gefärbten Prismen sich ausscheidet, die nach nochmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos sind. Diese Verbindung ist wenig löslich in kaltem Alkohol, aber ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung gröfstentheils wieder aus. Durch Kochen mit concentrirter Aetzkalilösung und durch Destillation mit Stücken von Kalihydrat werden diese Krystalle in ganz entsprechender Weise zersetzt, wie die vorhergehende Zinkverbindung. Sie ergaben 50,72 u. 51,22 pC. Jod; nach der Formel $C_{16}H_{20}AsCdJ_2$ = CdJ, $As(C_4H_5)_4J$ berechnen sich 50,69 pC. J.

Man ersieht aus den im Vorstehenden mitgetheilten Resultaten, dafs immer, wenn man einen Ueberschufs von Jodäthyl oder Jodmethyl auf freies Arsen oder auf Verbindungen des Arsens mit Metallen einwirken läfst, eine der Atomgruppirung AsX_5 entsprechende Verbindung sich zu bilden strebt. Wendet man eine Verbindung des Arsens mit einem Alkalimetall an, so tritt das entstehende Jod-Arsenäthylium oder Jodarsenmethylium im freien Zustand auf. Läfst man hingegen metallisches Arsen oder Verbindungen von Arsen mit gewissen Metallen, Zink oder Cadmium z. B., einwirken, so erhält man Doppelverbindungen, in welchen das Jodmetall als electronegativer Bestandtheil mit Jod-Arsenäthylium oder Jod-Arsenmethylium verbunden ist.

Unter den letzteren Umständen erhält man niemals Verbindungen, welche auf die Atomgruppirung AsX_3 zu beziehen sind. Anders ist es, wenn man Verbindungen des Arsens mit Alkalimetallen anwendet; dann erhält man die Verbindungen von 1 Aeq. Arsen mit 3 und selbst mit 2 Aeq. Alkoholradical, also Verbindungen, welche, da sie noch nicht dem Sättigungsverhältnifs gemäfs zusammengesetzt sind, nach Art der unzerlegbaren Körper Sauerstoff, Jod, Chlor u. a. aufnehmen und somit die Rolle von Radicalen spielen können.

Da die Verbindung des Arsens mit 5 Aeq. Aethyl oder Methyl, wie ich später zeigen werde, sehr unbeständig ist, so begreift man, dafs man diese Atomgruppirung nicht erhalten kann, da das Jod des Jodäthyls oder Jodmethyls in diesem Falle an das Alkalimetall tritt, während das Alkoholradical frei wird. Wenn wir bei Anwendung eines Ueberschusses der Jodverbindung des Alkoholradicals die krystallisirte Verbindung AsX_4J auftreten sehen, so beruht diefs auf der weiteren Einwirkung dieser Jodverbindung auf die gemäfs den Atomgruppirungen AsX_2 und AsX_3 zusammengesetzten Producte.

Wie dem auch sei, man kann mittelst der durch wechselseitige Einwirkung der Verbindungen des Arsens mit Metallen und des Jodäthyls oder Jodmethyls entstehenden Verbindungen sich leicht und im Zustande völliger Reinheit Trimethylarsin und Triäthylarsin verschaffen. Man braucht in der That nur die letzteren Verbindungen zwei- bis dreimal über Stücke von Kalihydrat in einem indifferenten Gase, Wasserstoff z. B., zu destilliren.

Im Besitz einer etwas erheblichen Menge dieser Aethyl- und Methylverbindungen des Arsens nahm ich mir vor, sie und ihre wichtigsten Verbindungen einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Meine Resultate stimmen ganz mit denjenigen überein, welche Landolt bezüglich der Verbindungen dieser Substanzen mit den unzerlegbaren Körpern erhielt; auch würde es überflüssig sein, meine Analysen dieser verschiedenen Producte zu veröffentlichen, unter welchen, was die Schönheit der Krystalle betrifft, die Schwefelverbindungen $As(C_2H_3)_3S_2$ und $As(C_4H_5)_3S_2$ die bemerkenswerthesten sind.

Ich hatte auch die Untersuchung der Verbindungen begonnen, welche bei der wechselseitigen Einwirkung des Trimethylarsins oder Triäthylarsins und des Bromäthylens oder seiner Homologen entstehen können. Da Hofmann neuerdings über diesen Gegenstand Resultate veröffentlicht hat, welche sich an seine grofse Arbeit über die mehratomigen Basen anknüpfen, so mufste ich von weiterer Verfolgung desselben abstehen.

In der von mir gemeinschaftlich mit Hofmann veröffentlichten Abhandlung über die Phosphorbasen haben wir gezeigt, dafs, wenn man Triäthylphosphin oder die entsprechende Methylverbindung der Einwirkung der Luft ausgesetzt läfst, in Folge der Aufnahme von 2 Mol. Sauerstoff prächtig krystallisirte Substanzen entstehen, deren, auf die Atomgruppirung PX_5 zu beziehende, Zusammensetzung durch die Formeln $P(C_2H_3)_3O_2$ und $P(C_4H_5)_3O_2$ ausgedrückt wird. Ich habe mich meinerseits davon überzeugt, dafs das Trimethylarsin und das Triäthylarsin, wenn dem Zutritt trockener Luft ausgesetzt, allmälig Sauerstoff daraus aufnehmen, wenn auch mit weniger Energie als die entsprechenden Phosphorverbindungen, unter Bildung schöner krystallisirter Producte. Letztere, welche der Atomgruppirung AsX_5 angehören und dem Trimethylphosphin- und Triäthylphosphin-Oxyd entsprechen, werden durch die Formeln $As(C_2H_3)_3O_2$ und $As(C_4H_5)_3O_2$ repräsentirt, wie aus meinen Analysen hervorgeht. Ich fand für die Aethylverbindung :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	40,27	40,31	C_{12}	72	40,45
Wasserstoff	8,60	8,56	H_{15}	15	8,43
Arsen	—	—	As	75	62,13
Sauerstoff	—	—	O_2	16	8,99
				178	100,00;

und für die Methylverbindung:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	26,28	C_6	36	26,47
Wasserstoff	6,79	H_9	9	6,62
Arsen	—	As	75	55,15
Sauerstoff	—	O_2	16	11,76
			136	100,00.

Diese Verbindungen geben bei Behandlung mit einer unzureichenden Menge Salzsäure flüssige Producte, welche zugleich Chlor und Sauerstoff enthalten und deren Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formeln $As(C_2H_3)_3ClO$ und $As(C_4H_5)_3ClO$ auszudrücken ist.

Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodäthyls und der entsprechenden Aethylverbindungen auf das Kakodyl.

Das Kakodyl ist offenbar als Arsendimethylür zu betrachten, entsprechend einem noch unbekannten Arsenwasserstoff AsH_2, welcher dem von Paul Thénard entdeckten flüssigen Phosphorwasserstoff analog ist. Da das Kakodyl noch nicht die Sättigungsgrenze erreicht hat, mufs es nothwendig weitere Molecule Methyl, Aethyl oder ähnlicher Radicale, oder auch einfacher Körper wie Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Jod u. a. aufnehmen, um zuletzt Verbindungen hervorzubringen, die sich auf die Gruppirung AsX_5 beziehen. Man weifs durch Baeyer's Untersuchungen, dafs das Kakodyl wachsende Mengen Chlor aufnehmen kann, bis zur Bildung von $As(C_2H_3)_2Cl_3$. Brom und Jod lassen nach meinen eigenen Versuchen ähnliche

Verbindungen entstehen. Diese dem Maximum des Sättigungsverhältnisses entsprechend zusammengesetzten Verbindungen sind wenig beständig und zersetzen sich beim Erhitzen gemäfs der Gleichung:

$$As(C_2H_3)_2Cl_3 = C_2H_3Cl + As(C_2H_3)Cl_2,$$

so dafs eine Verbindung entsteht, die der Atomgruppirung AsX_3 entspricht, welcher für die Arsenverbindungen die gröfste Beständigkeit zuzukommen scheint.

Da das Arsentrimethyl (Arsentrimethylür) die Eigenschaft besitzt, sich sehr energisch mit Jodmethyl zur Verbindung $As(C_2H_3)_4J$ zu vereinigen — d. i. zu Jod-Arsenmethylium, welches wie die eben besprochenen Verbindungen der Atomgruppirung AsX_5 angehört —, so war es ziemlich wahrscheinlich, dafs auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsendimethyl (Kakodyl) Jod-Arsenmethylium entstehen möge; aber in diesem Falle müfste noch eine andere Verbindung sich bilden. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, und die Beobachtung ergab in der That, dafs bei dieser Einwirkung Jod-Kakodyl entsteht.

Das Brommethyl giebt bei der Einwirkung auf Kakodyl ganz ähnliche Resultate, wie die Analogie voraussehen liefs.

Bringt man Brommethyl oder Jodmethyl mit Kakodyl zusammen, so erwärmt sich das Gemische bald und die Einwirkung wird so heftig, dafs, wenn man mit etwas gröfseren Mengen operirte und nicht für Abkühlung Sorge trüge, ein erheblicher Theil des Productes aus dem Gefäfse geschleudert würde. Wendet man einen Ueberschufs von Brommethyl oder Jodmethyl an, so erhält man zuletzt ein festes Product, welches bei der Destillation mit Wasser das überschüssige Brommethyl oder Jodmethyl zugleich mit weniger flüchtigen Flüssigkeiten, die nach den damit vorgenommenen Analysen die Zusammensetzung des Brom-Kakodyls oder Jod-Kakodyls haben, sich verflüchtigen läfst, während eine Flüssigkeit

rückständig bleibt, aus welcher sich bei dem Erkalten schöne Krystalle ausscheiden. Letztere, die sich leicht in Alkohol und leichter noch in Wasser lösen, sind Brom- oder Jod-Arsenmethylium.

Ein durch Einwirkung von Brommethyl auf Kakodyl erhaltenes Product ergab die dem Brom-Arsenmethylium zukommende Zusammensetzung $As(C_2H_3)_4Br$:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	22,09	C_8	48	22,32
Wasserstoff	5,71	H_{12}	12	5,57
Arsen	—	As	75	34,90
Brom	37,12	Br	80	37,21
			215	100,00.

Ein durch Einwirkung von Jodmethyl auf Kakodyl erhaltenes, schön würfelförmig krystallisirtes Product ergab die dem Jod-Arsenmethylium entsprechende Zusammensetzung $As(C_2H_3)_4J$:

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	18,16		C_8	48	18,32
Wasserstoff	4,68		H_{12}	12	4,58
Arsen	—		As	75	28,62
Jod	48,34	48,32	J	127	48,48
				262	100,00.

Was die flüssigen Producte betrifft, welche sich zugleich mit diesen krystallisirbaren Substanzen bilden, so besitzen sie nicht nur das spec. Gewicht, den Siedepunkt und alle äufseren Eigenschaften des Brom- und des Jod-Kakodyls, sondern sie ergaben auch genau die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Das durch Einwirkung des Brommethyls erhaltene Product ergab 43,09 pC. Br, während die berechnete Menge 43,24 pC. ist; das durch Einwirkung des Jodmethyls erhaltene Product ergab 54,86 pC. J, während sich 54,74 pC. berechnen.

Die so glatt verlaufenden Einwirkungen des Brom- und des Jod-Kakodyls erklären sich leicht nach den Gleichungen :

$$2\,As(C_2H_3)_2 + 2\,C_2H_3Br = As(C_2H_3)_2Br + As(C_2H_3)_4Br;$$
$$2\,As(C_2H_3)_2 + 2\,C_2H_3J = As(C_2H_3)_2J + As(C_2H_3)_4J.$$

Bei Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl auf Kakodyl werden ganz ähnliche Resultate erhalten. Bringt man Jodäthyl mit Kakodyl zusammen, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten anscheinend ohne Einwirkung. Schmilzt man die die Mischung enthaltende Glasröhre vor der Lampe zu und überläfst sie nun sich selbst, so beobachtet man die Bildung schöner Krystalle, deren Menge allmälig zunimmt. Nach beendigter Einwirkung findet man in der Röhre eine gelbliche krystallisirte Substanz, welche diese Farbe der sie benetzenden öligen Flüssigkeit verdankt. Man braucht in der That nur aus der geöffneten Röhre die Flüssigkeit herauslaufen zu lassen und dann die Krystalle zwischen Fliefspapier auszupressen, um sie ganz weifs zu erhalten. Ihre Lösung in Alkohol giebt dann bei freiwilligem Verdunsten schöne farblose Prismen, die sich gegen Reagentien eben so wie Jod-Arsenmethylium verhalten und bei der Analyse Zahlen ergaben, welche der Formel $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2J$ entsprechen:

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	24,48	24,70	C_{12}	72	24,83
Wasserstoff	5,60	5,64	H_{16}	16	5,51
Arsen	—	—	As	75	25,86
Jod	43,89	43,63	J	127	43,80
				290	100,00.

Das Bromäthyl giebt ganz entsprechende Resultate. Auch dieser Körper wirkt auf Kakodyl bei gewöhnlicher Temperatur langsam aber vollständig ein; es bildet sich Brom-Kakodyl und ein krystallisirter Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Br$ ausgedrückt wird:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	29,54	C_{12}	72	29,63
Wasserstoff	6,69	H_{16}	16	6,58
Arsen	—	As	75	30,86
Brom	32,75	Br	80	32,93
			243	100,00.

Chloräthyl mischt sich leicht mit Kakodyl; wird diese Mischung in eine Glasröhre eingeschmolzen, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung; erhitzt man aber die Röhre auf 180°, so scheidet sich ein schweres Oel unten in der Röhre aus, dessen Menge allmälig zunimmt. In diesem sehr klaren Oel bilden sich bald Nadeln, und durch Destillation läfst es sich zu einer flüchtigen Flüssigkeit und einer krystallinischen Substanz zerlegen. Man erhält auf diese Art eine relativ grofse Menge sehr zerfliefslicher Krystalle, welche nach den folgenden Analysen die Chlorverbindung des Arsendimethyldiäthyliums, $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Cl$, sind :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	36,11	C_{12}	72	36,27
Wasserstoff	8,18	H_{16}	16	8,06
Arsen	—	As	75	37,78
Chlor	17,72	Cl	35,5	17,89
			198,5	100,00.

Bei Zusatz einer Lösung von Platinchlorid zu einer Lösung dieser Chlorverbindung entsteht ein röthlichgelber Niederschlag. Dieser löst sich in einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol bei der Siedehitze derselben ziemlich leicht, und krystallisirt bei langsamem Erkalten der Lösung in schönen orangerothen Nadeln, deren Zusammensetzung entsprechend der Formel $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Cl, PtCl_2$ gefunden wurde :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	19,22	C_{12}	72	19,59
Wasserstoff	4,47	H_{16}	16	4,35
Arsen	—	As	75	20,41
Platin	26,50	Pt	98	26,67
Chlor	29,12	Cl_3	106,5	28,98
			367,5	100,00.

Quecksilberchlorid giebt mit der Chlorverbindung des Arsendimethyldiäthyliums kleine weifse Nadeln, und Goldchlorid giebt feine goldgelbe Nadeln.

Schwefelmethyl verhält sich gegen Kakodyl in derselben Weise, wie Chlor- und Jodäthyl. Schmilzt man diese Flüssigkeiten in Glasröhren ein und erhitzt diese im Oelbad mehrere Stunden lang auf 150 bis 160°, so erhält man Schwefel-Kakodyl und Schwefel-Arsenmethylium, wie sich dieses der Analogie nach voraussehen liefs.

Läfst man die Jodverbindung des Arsendimethyldiäthyliums auf verschiedene Silbersalze in wässeriger oder alkoholischer Lösung einwirken, so giebt die erstere Verbindung ihren ganzen Jodgehalt in Form von Jodsilber ab, das sich ausscheidet, während die Flüssigkeit ein Salz des Arsendimethyldiäthyliums gelöst enthält, das bei dem Eindampfen im Wasserbad oder besser unter der Glocke der Luftpumpe im festen Zustand erhalten wird. Die auf diese Art erhaltenen Salze sind im Allgemeinen leichtlöslich in Wasser, die Mehrzahl derselben selbst zerfliefslich, was ihre Analyse erheblich erschwert; ich habe die Zusammensetzung des schwefelsauren und des salpetersauren Arsendimethyldiäthylium-Oxyds bestimmt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Octaëdern, welche mit den Krystallen der schwefelsauren Salze des Arsenmethyliums und Arsenäthyliums isomorph sind. Die Krystalle sind löslich in Alkohol und in Wasser. An der Luft ziehen

sie rasch den Wasserdampf derselben an und zerfliefsen sie. Beim Erhitzen werden sie unter Bildung übelriechender Producte zersetzt. Das krystallisirte Salz ergab :

Gefunden . . . . : 33,94 pC. C; 7,69 H; 18,73 SO_3;
Berechnet ($C_{12}H_{16}AsO$, SO_3) : 34,12 „ „; 7,58 „; 18,96 „ .

Das salpetersaure Salz bildet zerfliefsliche kleine körnige Krystalle, welche, in einem Trockenapparat erhitzt bis ihr Gewicht nicht mehr abnahm, ergaben :

Gefunden . . . . : 31,85 pC. C; 7,23 H; 6,35 N;
Berechnet ($C_{12}H_{16}AsNO_6$) : 32,00 „ „ 7,11 „; 6,22 „ .

Jodamyl verhält sich gegen Kakodyl in derselben Weise, wie Jodmethyl und Jodäthyl. Wird die Mischung in Glasröhren eingeschlossen während einiger Stunden erhitzt, so bilden sich Krystalle, welche von einer gelblichen öligen, aus Jod-Kakodyl bestehenden Flüssigkeit umgeben sind. Die Krystalle werden nach dem Ablaufenlassen der Flüssigkeit zwischen Fliefspapier ausgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt; bei dem freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung erhält man Krystalle, die mit den durch Eiwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf Kakodyl erhaltenen isomorph sind und auch eine analoge Zusammensetzung, nämlich

$$As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2J,$$

besitzen :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	38,25	C_{24}	144	38,50
Wasserstoff	7,65	H_{28}	28	7,50
Arsen	—	As	75	20,05
Jod	34,04	J	127	33,95
			374	100,00.

Das Bromamyl verhält sich ganz ähnlich wie das Jodamyl, und giebt ein krystallinisches Product, dessen Zusammensetzung durch die Formel :

$$C_{24}H_{28}AsBr = As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2Br$$

ausgedrückt sein mufs.

Die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen geben bei Behandlung mit Silberoxyd durch gegenseitigen Austausch unlösliches Jod- oder Bromsilber und zerfliefsliche Verbindungen, welche bei längerem Verweilen im leeren Raum Krystalle bilden und deren Zusammensetzung durch die Formel

$$As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2O, HO$$

ausgedrückt sein mufs.

Das Jodallyl giebt bei seiner Einwirkung auf Kakodyl Resultate, die den von den Jodverbindungen der bisher besprochenen Alkoholradicale gelieferten ganz vergleichbar sind; Jod-Kakodyl bildet sich, und man erhält eine krystallisirte Verbindung, die sich als die Jodverbindung eines eigenthümlichen Radicals betrachten und deren Zusammensetzung sich durch $As(C_2H_3)_2(C_6H_5)_2J$ ausdrücken läfst.

Bei der Behandlung mit Silberoxyd wird diese Jodverbindung zersetzt zu Jodsilber und einer stark caustischen zerfliefslichen Substanz, welche die Säuren sehr vollständig neutralisirt und mit denselben krystallisirbare Verbindungen bildet. Dieselben Producte lassen sich auch durch Einwirkung der eben besprochenen Jodverbindung auf die entsprechenden Silbersalze erhalten. Die Zusammensetzung der caustischen, dem Arsenmethylium-Oxyd analogen Substanz ist durch die Formel $As(C_2H_3)_2(C_6H_5)_2O, HO$ auszudrücken.

Die Einwirkung des Jodmethyls und der ihm homologen Verbindungen auf das Kakodyl ist derjenigen ganz analog, welche bei der Einwirkung der ersteren Substanzen auf freies Arsen oder auf die verschiedenen Verbindungen desselben mit Metallen statt hat; sie läfst Verbindungen entstehen, welche der Atomgruppirung AsX_5 angehören. Man erhält auf diese Art eine Reihe krystallisirbarer Producte, welche man durch die allgemeine Formel $As(Me_2R_2), J$ ausdrücken kann, und die bei der Einwirkung auf Silberoxyd oder die ver-

schiedenen Salze desselben entweder leicht lösliche Basen, die den Alkalien an Stärke vergleichbar sind und für welche sich der allgemeine Ausdruck $As(Me_2R_2)O, HO$ aufstellen läfst, oder Salze von ganz bestimmter Zusammensetzung geben, welche eine grofse Aehnlichkeit mit den von dem Kali und dem Natron gebildeten zeigen.

Da die Verbindungen :

$AsMe_4J$; $AsAe_4J$; $AsMe_2Ae_2J$,

welche sich stets bei der wechselseitigen Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl und freiem Arsen oder den verschiedenen Arsenverbindungen bilden, die deutlichsten Analogieen mit den Jodverbindungen der Alkalimetalle, und die ihnen entsprechenden Oxyde ebenso deutliche Analogieen mit den Alkalien zeigen, so wurde es äufserst wahrscheinlich, dafs die im Vorstehenden beschriebenen Producte fähig seien, noch 2 Mol. Jod zu fixiren, um Verbindungen zu bilden, deren Zusammensetzung der des Dreifach-Jodkaliums entsprechend sei.

Die Bildung analoger, von Weltzien entdeckter Verbindungen bei der gegenseitigen Einwirkung von Jod und den Jodverbindungen des Methylammoniums und des Aethylammoniums schien dieser Vermuthung Gewifsheit zu verleihen, und der Versuch hat dann auch diese Vermuthung vollständig bestätigt.

Setzt man nämlich 2 Mol. Jod zu 1 Mol. Jod-Arsenmethylium, bringt das Gemische zum Kochen und giefst die Flüssigkeit auf ein Filter, so sieht man bald beim Erkalten der Flüssigkeit braune metallglänzende, dem übermangansauren Kali ähnlich aussehende lange Prismen sich abscheiden. Bei der Analyse ergaben dieselben Zahlen, welche der Formel $As(C_2H_3)_4J_3$ entsprechen :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	9,15	C_8	48	9,31
Wasserstoff	2,45	H_{12}	12	2,32
Arsen	—	As	75	14,53
Jod	73,67	J_3	381	73,84
			516	100,00.

Beim Erhitzen zersetzt sich diese Verbindung zu (zwischen 39 und 40° siedendem) Jodmethyl und einer stark und übel riechenden Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Jod-Kakodyls hat. Diese sehr einfache Spaltung findet ihren Ausdruck in der Gleichung :

$$AsMe_4J_3 = 2\,MeJ + AsMe_2J.$$

Man sieht also, dafs, während die Einwirkung des Jodmethyls auf Kakodyl in der Kälte die Bildung eines in die Reihe des Arsenmethyliums gehörigen Productes bedingt, andererseits die Einwirkung des Jods auf Jod-Arsenmethylium bei höheren Temperaturen es möglich macht, wieder in die Reihe des Kakodyls unter Ausscheidung von Jodmethyl überzugehen.

Das Jod-Arsenäthylium giebt, wenn ihm in alkoholischer Lösung 2 Aeq. Jod zugesetzt werden, ein schwarzes Pulver, das sich beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden wieder löst und beim Erkalten der Lösung in braunen Nadeln ausscheidet, die den vom Jod-Arsenmethylium gelieferten ähnlich sehen. Diese Nadeln ergaben die Zusammensetzung $As(C_4H_5)_4J_3$:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	16,52	C_{16}	96	16,78
Wasserstoff	3,61	H_{20}	20	3,49
Arsen	—	As	75	13,11
Jod	66,78	J_3	381	66,62
			572	100,00.

Diese Verbindung zersetzt sich bei der Destillation in ganz ähnlicher Weise wie die entsprechende Methylverbindung, nämlich entsprechend der Gleichung:

$$AsAe_4J_3 = 2\,AeJ + AsAe_2J.$$

Man erhält auf diese Art eine Jodverbindung des Kakodyls der Aethylreihe, unter Ausscheidung von Jodäthyl. Durch Reduction dieser Jodverbindung mittelst Zink kann man das Kakodyl der Aethylreihe mit allen den Eigenschaften erhalten, welche Landolt, der Entdecker desselben, an ihm wahrgenommen hat.

Die Jodverbindung des Arsendimethyldiäthyliums,

$$AsMe_2Ae_2J,$$

verhält sich gegen Jod in derselben Weise wie die eben besprochenen Verbindungen; man erhält braune metallglänzende prismatische Krystalle, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Dieselben ergaben 69,85 pC. J, während sich nach der Formel $AsMe_2Ae_2J_3$ 70,03 pC. J berechnen.

Die Verbindungen $AsMe_3AeJ$ und $AsMeAe_3J$ geben gleichermafsen mit Jod krystallinische Verbindungen, welche mit den im Vorstehenden beschriebenen isomorph sind und für welche man eine analoge Zusammensetzung annehmen kann.

Wenn die Destillation des Dreifach-Jod-Arsenmethyliums unter Ausscheidung von Jodmethyl Jod-Kakodyl liefert, welches der beständigeren Atomgruppirung AsX_3 zugehört, ist da nicht mit Bestimmtheit zu erwarten, dafs, wenn man Fünffach-Jod-Arsenmethylium $AsMe_4J_5$ (welches der von Weltzien beobachteten Methylammonium-Verbindung entsprechend zusammengesetzt wäre) darstellen könnte, die Destillation desselben Zweifach-Jod-Arsenmonomethyl $AsMeJ_2$ liefern müfste, welches wie das Jod-Kakodyl der Atomgruppirung AsX_3 zugehört, nach welcher alle Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors und der damit analogen Elemente convergiren?

Mufs nicht das Dreifach-Jod-Kakodyl $AsMe_2J_3$, welches man durch directe Vereinigung des Jods mit dem Kakodyl erhält, beim Erhitzen eine ähnliche Spaltung erleiden? Diese Vermuthung wird in der That durch den Versuch auf das Vollständigste bestätigt. Bringt man in eine vorher mit Kohlensäuregas gefüllte und mit einer Vorlage versehene Retorte ein Gemische von Kakodyl und Jod im Verhältnifs von 1 zu 3 Aeq. und erhitzt allmälig, so tritt bald eine lebhafte Einwirkung ein. Operirt man mit reinen und gut getrockneten Substanzen, so bleibt kein erheblicher Rückstand. Die Vorlage enthält eine ziemlich leichtbewegliche gelbliche ätherartig riechende, gegen 40° siedende Flüssigkeit, welche Nichts Anderes ist als Jodmethyl. Die Temperatur steigt dann sehr rasch und wird gegen 240° wieder constant; es geht dann eine amberfarbige Flüssigkeit über, die bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse wird, in welcher man oft sehr schöne Prismen findet. Das so dargestellte rohe Product löst sich leicht in einer Mischung von Alkohol und Aether; bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung bilden sich grofse prismatische Krystalle, welche Nichts Anderes als Zweifach-Jod-Arsenmonomethyl sind. Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, entsprechen die bei der Analyse dieser Krystalle gefundenen Zahlen der Formel $As(C_2H_3)J_2$:

	gefunden			berechnet		
Kohlenstoff		3,56		C_2	12	3,49
Wasserstoff		0,96		H_3	3	0,87
Arsen		—		As	75	21,80
Jod	73,72	74,03	73,69	J_2	254	73,84
					344	100,00.

Der Vorgang, welcher dieses Product sich bilden läfst und welchen man durch die Gleichung :

$$As(C_2H_3)_2 + 3J = C_2H_3J + As(C_2H_3)J_2$$

ausdrücken kann, ist dem von **Baeyer** bezüglich der Zersetzung des Dreifach-Chlor-Kakodyls durch Wärme beschriebenen ganz vergleichbar.

Läfst man, anstatt 3 Aeq., 5 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Kakodyl einwirken, so wird alles Methyl in der Form von Jodmethyl ausgeschieden, und man erhält als Endproduct krystallisirtes Dreifach-Jodarsen. Der Vorgang läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$As(C_2H_3)_2 + 5\,J = 2\,C_2H_3J + AsJ_3.$$

Setzt man dem Kakodyl Quantitäten Jod zu, welche im Verhältnisse der ungeraden Zahlen 1, 3, 5 wachsen, und unterwirft diese Gemische der Einwirkung der Hitze, so erhält man als Endproduct eine Verbindung von der Form AsX_3, welche für die Arsenverbindungen bekanntlich die beständigste Atomgruppirung ausdrückt, zu welcher sie immer wieder zurückkehren, wenn man einen störenden Einflufs einwirken läfst. Im ersten Falle vereinigt sich das Jod einfach mit dem Kakodyl um eine bestimmte Verbindung zu bilden, die sich in Dampfform verflüchtigt. In dem zweiten Falle wird das Gleichgewicht des Kakodylmoleculs zerstört, ein Mol. Methyl in der Form von Jodmethyl ausgeschieden, während sich ein neues Product bildet, das weniger flüchtig ist als das vorhergehende, und 2 Aeq. Jod enthält. In dem dritten Fall endlich tritt alles Methyl aus der Verbindung mit dem Arsen aus, und man erhält als Endproduct nur eine aus 1 Aeq. Arsen und 3 Aeq. Jod bestehende Verbindung.

Das Trimethylarsin $AsMe_3$ kann gleichermafsen bei Einwirkung wachsender Mengen Jod, die im Verhältnisse der geraden Zahlen 2, 4, 6 steigen, ganz gleiche Resultate, wie die eben besprochenen, liefern; die hier stattfindenden Vorgänge lassen sich in folgender Weise formuliren :

$$As(C_2H_3)_3 + 2\,J = C_2H_3J + As(C_2H_3)_2J\,;$$
$$As(C_2H_3)_3 + 4\,J = 2\,C_2H_3J + As(C_2H_3)J_2\,;$$
$$As(C_2H_3)_3 + 6\,J = 3\,C_2H_3J + AsJ_3.$$

Läfst man Zinkäthyl auf die im Vorstehenden genannten Producte einwirken, so erhält man umgekehrte Resultate; Jod wird successiv in der Form von Jodmethyl ausgeschieden, während zugleich äquivalente Mengen Methyl eingeführt werden, bis man zuletzt dahin kommt, Trimethylarsin zu reproduciren.

Man begreift nun, dafs, wenn man Zinkäthyl auf Jod-Kakodyl und auf die Jodverbindung des Arsenmonomethyls ($AsC_2H_3J_2$) einwirken läfst, sich nothwendig gemischte, gleichzeitig Methyl und Aethyl enthaltende Verbindungen bilden müssen. Der Versuch hat diese Vermuthung vollständig bestätigt.

Läfst man Jod-Kakodyl zu Zinkäthyl treten, so erhitzt sich das Gemische stark, und man mufs mit Vorsicht operiren um eine allzuheftige Einwirkung zu vermeiden. Man fährt mit dem allmäligen Zusatz von Jod-Kakodyl fort, während man Sorge dafür trägt, das Zinkäthyl im Ueberschufs zu erhalten und die Substanzen während einiger Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad digeriren zu lassen. Man behandelt dann das Product erst mit Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, dann mit schwacher Aetzkalilauge. Man erhält auf diese Art eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, deren zugleich ekelerregender und ätherartiger Geruch an den des Trimethylarsins erinnert. Nach dem Entwässern über Stücken festen Kalihydrats und nochmaligem Rectificiren ergab diese Flüssigkeit eine der Formel $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)$ entsprechende Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	35,60	35,66	C_8	48	35,82
Wasserstoff	8,37	8,34	H_{11}	11	8,21
Arsen	—	—	As	75	55,97
				134	100,00.

Setzt man Krystalle der Jodverbindung des Arsenmonomethyls ($AsC_2H_3J_2$) zu Zinkäthyl, so tritt eine sehr lebhafte Einwirkung ein. Um sie zu mäfsigen und ein Herausschleudern der Masse zu verhindern mufs man dafür Sorge tragen, die Jodverbindung nur in sehr kleinen Mengen ganz allmälig zuzusetzen und das Gefäfs, in welchem die Einwirkung vor sich geht, von kaltem Wasser umgeben sein zu lassen. Man mufs auch, wie in dem vorhergehenden Falle, beachten, dafs das Zinkäthyl immer im Ueberschufs vorhanden sei, und die Reaction in einer zugeschmolzenen Röhre zu Ende führen. Durch Waschen mit essigsäurehaltigem Wasser, Behandeln mit schwacher Aetzkalilauge, Stehenlassen über Stücken von Kalihydrat, und zuletzt noch Rectificiren erhält man ein ganz reines Product. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, sehr flüchtig, von sehr unangenehmem, dem des Trimethylarsins sehr ähnlichem Geruch. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ergab sich entsprechend der Formel $As(C_2H_3)(C_4H_5)_2$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	40,33	C_{10}	60	40,54
Wasserstoff	8,89	H_{13}	13	8,78
Arsen	—	As	75	50,68
			148	100,00.

Diese Flüssigkeit löst Schwefelblumen in reichlicher Menge unter Wärmeentwickelung, und wird dadurch zu einer krystallinischen Masse; letztere löst sich beim Behandeln mit Alkohol vollständig auf und scheidet sich bei dem Verdampfen dieser Lösung in prächtigen farblosen Prismen ab, die mit

denen des Zweifach-Schwefel-Trimethylarsins isomorph sind. Auch Chlor, Brom und Jod vereinigen sich direct mit jener Flüssigkeit.

Das Arsen bildet also mit dem Methyl und dem Aethyl eine Reihe von Producten, die sich ganz den von dem Stickstoff gebildeten, durch Hofmann's bemerkenswerthe Untersuchungen über die s. g. zusammengesetzten Ammoniake bekannt gewordenen Verbindungen vergleichen lassen. Wir kennen in der That, nach den oben besprochenen Untersuchungen, die Verbindungen :

$$As\left\{\begin{matrix}Me\\Ae\\Ae\end{matrix}\right., \quad As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\Ae\end{matrix}\right., \quad As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\Me\end{matrix}\right., \quad As\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\end{matrix}\right.,$$

deren Zusammensetzung der der s. g. zusammengesetzten Ammoniake :

$$N\left\{\begin{matrix}Me\\Ae\\Ae\end{matrix}\right., \quad N\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\Ae\end{matrix}\right., \quad N\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\Me\end{matrix}\right., \quad N\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\end{matrix}\right.$$

entsprechend ist.

(Der Schlufs dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Zur Geschichte der Carbohydrochinonsäure;

von *O. Hesse.*

Die Carbohydrochinonsäure ist der Protocatechusäure so aufserordentlich ähnlich, dafs beide von Strecker in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs der organischen Chemie für identisch gehalten wurden. Nachdem ich aber nochmals *)

*) Diese Annalen CXIV, 294.

darauf hinwies, dafs bei der trockenen Destillation der ersteren Säure Hydrochinon *) entstünde, beschreibt Strecker **) die Protocatechusäure als eine besondere Säure. Unlängst hat nun Lautemann ***) gezeigt, dafs man aus der Carbohydrochinonsäure ebenfalls Brenzcatechin erhalten könne, defshalb beide Säuren identisch seien.

Ich bin der Meinung, dafs beide Säuren nur isomer sind. Es standen mir noch circa 5 Milligramm Carbohydrochinonsäure zu Gebote, welche in 3 Cubikcentimeter Wasser gelöst zu folgenden Versuchen verwendet wurden. Die Hälfte der Lösung (Temperatur 8 bis 10°) wurde mit säurefreier Silbernitratlösung vermischt und vor Licht geschützt. Nach einer Viertelstunde dunkelte die Flüssigkeit und nach etwa drei Stunden hatte sich metallisches Silber an den Wandungen des Gefäfses niedergeschlagen. Nach Lautemann soll die Carbohydrochinonsäure Silberlösung in der Kälte nicht reduciren, während die Protocatechusäure nach Strecker nur mit einer ammoniakalischen Silberlösung Reduction zeigt. Die letztere Säure scheidet aus essigsaurem Kupfer einen rothen Niederschlag ab, welcher sich in Weinsäure mit blauer Farbe

---

*) Nachdem ermittelt war, dafs das Zersetzungsproduct die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$ habe, wurde es mittelst Eisenchlorid auf Hydrochinon geprüft, wobei man allerdings eine ganz dunkle Färbung erhielt. Nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle des grünen Hydrochinons aus, dem kleinere glänzend schwarze Partieen beigemengt waren. Der Niederschlag wurde Tags darauf abfiltrirt und das fast farblose Filtrat nochmals mit Eisenchlorid versetzt, ohne dadurch eine Veränderung der Farbe zu erhalten. Da aber nach Lautemann das Brenzcatechin nach einiger Zeit mit Eisenchlorid auch einen schwarzen Niederschlag giebt, so wäre es doch wohl möglich, dafs von diesem Niederschlage dem Chinonhydrür beigemengt gewesen wäre.

**) Diese Annalen CXVIII, 280.

***) Ebendas. CXX, 315.

löst, also kein Kupferoxydul ist. Wird nach Strecker Protocatechusäure mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer und Weinsäure in Kali gekocht, so zeigt sich *keine* Ausscheidung von Kupferoxydul.

Ich habe früher *) angegeben, dafs das Aethylsalz der Carbohydrochinonsäure mit der Fehling'schen Kupferlösung gekocht alsbald Kupferoxydul abscheide. Man könnte einwenden, die Ursache dieser Reduction sei in dem Alkohol zu suchen, welcher aus dem Aethylsalze beim Kochen mit Alkali entstehen kann. Dieser Einwand kann jedoch nicht gerechtfertigt werden, da die freie Säure die *gleiche* Reaction zeigt.

Essigsaures Kupfer und Weinsäure wurde in einem Ueberschufs von Kali gelöst und die Lösung einige Minuten lang gekocht. Es zeigte sich keinerlei Veränderung. Wurde aber zur kochenden Flüssigkeit ein Tropfen der Säurelösung gebracht, so entstand *sogleich* eine gelblichgrüne Färbung mit einem rothen Reflex des Lichtes. Es wurde jetzt $^1/_4$ der Säurelösung zugesetzt, die Flüssigkeit aufgekocht und dann sich selbst überlassen. Nach einer Viertelstunde hatte sich auf dem Boden des Gefäfses Kupferoxydul abgelagert. Der Versuch wurde mit dem Rest der Säurelösung wiederholt und ein gleiches Resultat erhalten.

Ich glaube damit den Beweis geliefert zu haben, dafs vorstehende beide Säuren nicht identisch, sondern *isomer* sind. Wären sie identisch, enthielten sie also die Molecule in gleicher Anordnung, so müfsten dieselben Molecule der Chinasäure und des Piperins bei gleicher Wirkung von aufsen gleiche Veränderung erleiden. Das empfindlichste Reagens auf Chinasäure ist bekanntlich Braunstein und Schwefelsäure;

*) Diese Annalen CXIV, 296.

es bildet sich dabei Chinon, welches, wenn es nicht in Krystallen auftritt, sich doch noch durch seinen Geruch zu erkennen giebt. 4 Grm. Piperin mit Braunstein, Schwefelsäure und etwas Wasser erhitzt lieferten indefs *kein* Chinon.

Bemerkungen über einige Kobaltaminbasen;

von *Demselben.*

Bei der Vergleichung der Kobaltiake hinsichtlich ihrer Formeln stellte es sich heraus, dafs es weniger derlei Basen gebe, als man annimmt. Schiff *) hat darüber bereits Mittheilung gemacht, dabei die Salze, welche Künzel **) bei der Einwirkung der schwefligen Säure oder ihres Ammoniaksalzes erhielt, nicht berührt. Die Formeln dieser Salze gestalten sich indefs aufserordentlich einfach, wenn man in diesen Körpern ein Kobaltdiamin = $N_2H_4(\overset{''}{Co}_2O)$ annimmt, dessen Bildung sich aus der Verbindung $Co_2Cl_3N_5H_{15}$ nach der Gleichung :

$$Co_2Cl_3N_5H_{15} + HO = N_2H_4Co_2O + 3\,NH_4Cl$$

ableiten läfst.

Bezeichnung und Formel nach Künzel :	Neue Formel
Salz aus saurer Lösung :	
schwefligsaures Biaminkobaltsesquioxyd $Co_2O_3 + 2\,NH_3 + 3\,SO_2 + 5\,HO$	$\left.\begin{matrix} 2\,N_2H_6Co_2O_3 \\ 2\,HO \\ 3\,S_2O_4 \end{matrix}\right\} + 8\,HO$
schwefligsaures Pentaminkobaltsesquioxyd $2\,Co_2O_3 + 5\,NH_3 + 6\,SO_2 + 9\,HO$	$\left.\begin{matrix} 2\,N_2H_6Co_2O_3 \\ HO,\,NH_4O \\ 3\,S_2O_4 \end{matrix}\right\} + 8\,HO$

---

*) Diese Annalen CXXI, 124.

**) Journal f. pract. Chemie LXXII, 209.

Bezeichnung und Formel nach Künzel :	Neue Formel
aus neutraler Lösung :	
schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd $Co_2O_3 + 3\,NH_3 + 3\,SO_2 + HO$	$\left.\begin{matrix} 2\,N_2H_6Co_2O_3 \\ 2\,NH_4O \\ 3\,S_2O_4 \end{matrix}\right\}$
aus basischer Lösung :	
unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd $Co_2O_3 + 4\,NH_3 + 2\,S_2O_5$	$\left.\begin{matrix} N_2H_6Co_2O_3 \\ 2\,NH_4O \\ 2\,S_2O_4 \end{matrix}\right\}$

In der letzten Verbindung glaubt Künzel Unterschwefelsäure annehmen zu dürfen, weil sich diese Substanz bei inniger Berührung der Lösung mit der Luft bilde, die Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure keine schweflige Säure entwickele und mit Chlorbaryum keinen Niederschlag gebe. Diese Angaben sind indefs für das Nichtvorhandensein der schwefligen Säure noch nicht beweisend; die Thiochronsäure z. B. entwickelt mit Schwefelsäure keine schweflige Säure, giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt und enthält doch die Elemente der schwefligen Säure.

Ich habe in Künzel's viertem Salze 1 Aeq. H weiter angenommen, wodurch noch gröfsere Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen erzielt worden ist :

	alte Formel	neue Formel	Künzel fand
Kobalt	20,00	19,93	19,783
Schwefel	21,69	21,62	21,476
Ammoniak	23,06	22,97	22,900.

Anwendung von schwefligsauren Salzen zur Auflösung des Jods;

von *Demselben.*

Soll das käufliche Jod auf seinen Gehalt an Jod mittelst Silberlösung geprüft werden, so wendet man meist zur Auf-

lösung desselben schweflige Säure an, welche wegen des verdünnten Zustandes, in welchem sie zur Anwendung kommen mufs, nur langsam auf die pulverförmige Substanz wirkt, so dafs leicht Tage verstreichen, bis sich alles gelöst hat. Substituirt man aber die schweflige Säure durch eines ihrer Alkalisalze, am besten das Ammoniaksalz, so kann man die Auflösung des Jods in wenigen Minuten erreichen, wenn man für hinlängliche Concentration der Lösung des schwefligsauren Salzes gesorgt hat. Ich verwende zu diesem Zwecke eine Lösung, welche in der Weise erhalten wurde, dafs ich in 4 procentiges Ammoniak so lange gasförmige schweflige Säure leitete, bis dasselbe deutlich darnach roch.

Nachdem die Auflösung des Jods stattgefunden hat, wird die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und in bekannter Weise niedergeschlagen. Das so erhaltene Jodsilber enthält nicht selten etwas schwefelsaures Silber, wovon es durch Aufkochen mit NO_5haltigem Wasser befreit werden kann.

Ueber Cinchonin;

von *Demselben.*

Vor einiger Zeit theilte Schwabe *) mit, dafs es ihm gelungen sei, aus dem Chinoïdin ein mit dem Cinchonin gleich zusammengesetztes, aber davon verschiedenes Alkaloïd abzuscheiden, das er Betacinchonin nennt, welches, wie er später **) behauptet, aus dem Cinchonin während seiner Behandlung

*) Archiv der Pharm. CLIII, 272.

**) Daselbst CLV, 28.

bis zum Endproduct der Chinabasen, dem Chinoïdin, entstanden sei. Obgleich es nun mehrere Basen der Chinarinden giebt, welche — nach eigener Erfahrung — dem Cinchonin aufserordentlich ähnlich sind, so haben doch meine Versuche ergeben, dafs das von Schwabe aufgefundene Alkaloïd kein neues mit dem Cinchonin isomeres Alkaloïd, sondern nur Cinchonin ist.

Das zu meinen Versuchen verwendete Cinchonin war chemisch rein; es hatte sich dasselbe bei der Chininfabrikation in den Alkoholbehältern in gröfseren gelblichen Krystallen abgesetzt, welche zu einem feinen Pulver zerrieben und so lange mit Alkohol behandelt wurden, bis jede Spur Chinin entfernt war. Dann wurde die Base in das schwefelsaure Salz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt, das Alkaloïd durch NH_3 wieder abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach Schabus krystallisirt das Cinchonin in monoklinen horizontalen Prismen, während das Cinchonin aus Chinoïdin nach Prof. Lösche *) in rhombischen verticalen Prismen krystallisirt. Ich habe eine Probe von Cinchonin aus dem Chinoïdin dargestellt; es ist mir aber nicht gelungen, eine Verschiedenheit desselben von dem gewöhnlichen Cinchonin herauszufinden. Ueberblickt man aber die Formen, in welchen die Salze des Cinchonins krystallisiren, so wird man bemerken, dafs dieselben sich aufserordentlich ähnlich sind, ein Theil dem rhombischen System angehört, wie Schwabe vorzugsweise fand, der andere dem monoklinischen. Die Zeichnungen, welche Schabus für Krystalle des Cinchonins und seines Sulfates giebt, sind von verzerrten Gestalten abgenommen; meist krystallisiren die erwähnten Substanzen in regelmäfsigeren und sogar einfacheren Formen.

---

*) Archiv d. Pharm. CLIII, 276.

Nach **Schwabe** ist das (β) Cinchonin und das (α) Cinchonin — wie derselbe das gewöhnliche Cinchonin bezeichnet — wie folgt löslich :

	α Cinchonin	β Cinchonin
in kaltem Wasser	unlöslich	unlöslich
„ heifsem „	2500 Thle	kaum löslich
„ kaltem Alkohol	—	173 Thle
„ kochendem Alkohol	30 Thle	43 „
„ Aether	unlöslich	378 „

Das Cinchonin ist jedoch in reinem kaltem Wasser nicht unlöslich *), denn reines Wasser mit frisch gefälltem, vollkommen ausgewaschenem Alkaloïd einige Wochen in Berührung gelassen und von Zeit zu Zeit damit tüchtig durchgeschüttelt, nimmt etwa 0,027 pC. Cinchonin auf. Es hinterliefsen nämlich 97,3055 Grm. Lösung von 20° C. 0,0265 Grm. Cinchonin (bei 100° getrocknet), bei einem zweiten Versuche 51,4955 Grm. Lösung von 10° C. 0,0135 Grm. (bei 100° getrocknet), wonach sich das Cinchonin bei 10° in 3810 Theilen, bei 20° in 3670 Theilen reinem Wasser löst. Eine kochend gesättigte wässerige Lösung von Cinchonin scheidet beim Erkalten nur Spuren dieser Base aus. Auch Aether (spec. Gew. = 0,7305) löst etwas Cinchonin; 16,533 Grm. der gesättigten Lösung von 20° C. gaben 0,0445 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand, oder auf 371 Theile Aether einen Theil Cinchonin.

Löslichkeitsbestimmung für Alkohol von 0,852 spec. Gew. :

I. 25,6425 Grm. Lösung von 11° gaben 0,1837 Grm. bei 100° getrocknetes Cinchonin.

II. 17,74 Grm. Lösung von 19° gaben 0,1385 Grm. Cinchonin.

---

*) **Buchner** (Repertor. f. d. Pharm. XII) hat vor vielen Jahren schon angegeben, dafs sich das Cinchonin in reinem Wasser etwas löse; bei alledem bezeichnet man die Unlöslichkeit dieser Base in Wasser als ein feststehendes Factum (**Rieth**, Chem. Centralbl. 1861, S. 907).

Es ergiebt sich somit aus Versuch I.	das Verhältnifs	1 : 138,5
II.	„	„	1 : 127,1
oder für 10° C.	„	„	1 : 140
20° C.	„	„	1 : 125,7.

Das Cinchonin wird aus seinen Auflösungen in Säuren durch Ammoniak in weifsen Flocken niedergeschlagen, welche nach einiger Zeit krumig werden. Es löst sich, wie auch Schwabe bei seinem Präparate fand, in Ammoniak etwas auf, doch ist die lösende Kraft des *verdünnten* Ammoniaks so unbeträchtlich, dafs man dasselbe zur Abscheidung des Alkaloïds behufs der directen Bestimmung desselben verwenden kann. Zu dem Zwecke behandele man das fein geriebene Salz mit einem Ueberschufs von NH_3 in der Wärme und dampfe die Flüssigkeit nach erfolgter Zersetzung bei gelinder Wärme bis auf etwa 6 Cubikcentimeter (bei Anwendung von circa 0,5 Grm. Salz) ein, lasse das Gemisch, nachdem es durch Zusatz von etwas NH_3 wieder alkalisch gemacht worden ist, einige Stunden lang stehen, sammle dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wasche ihn mit schwach ammoniakalischem Cinchoninwasser aus. Das letztere löst die Salze auf und greift das Cinchonin nicht an.

Das (β) Cinchonin wird, wie Schwabe angiebt, aus seiner mit Weinsäure versetzten Lösung durch doppelt-kohlensaures Natron nicht gefällt. Auch das Cinchonin verhält sich so; nur ist diese Reaction nicht der Weinsäure, sondern der Kohlensäure zuzuschreiben : erhitzt man eine solche Lösung, so schlägt sich das Cinchonin nieder, während die Kohlensäure entweicht.

Einige neutrale Salze werden schon durch Wasser — namentlich in der Wärme — zersetzt. Kocht man z. B. eine in der Kälte bereitete Lösung von neutralem citronensaurem Cinchonin, so scheidet sich alsbald Cinchonin ab. Erhitzt man eine neutrale Lösung von essigsaurem Salz bis auf 30

bis 40° C., so scheidet sich Cinchonin in Krystallen ab, während die Lösung eine saure Reaction annimmt. Eben diesem Umstand mag es zuzuschreiben sein, dafs die Löslichkeit einiger Cinchoninsalze falsch bestimmt wurde.

Wie bekannt liefern die freien Chinaalkaloïde mit Cellulose erhitzt eine schön carminrothe Färbung, fast gar keine die Salze, namentlich die Sulfate dieser Basen. Da nun ächte Chinarinden beim Erhitzen die erwähnte Färbung liefern, so meint Batka *), dafs diese Rinden die Alkaloïde in ungebundenem Zustande enthalten. Die Sache verhält sich indefs anders; beim Erhitzen wird aus den pflanzensauren Salzen das Cinchonin (und vermuthlich auch das Chinin) abgeschieden, welches dann mit der Holzfaser die schön carminrothe Färbung der sich entwickelnden Gase giebt.

Den Schmelzpunkt des Cinchonins giebt man allgemein als bei 165° liegend an; Schwabe fand jedoch die Schmelztemperatur 150° und Erdmann in Hannover 160°. Ich habe die reine krystallisirte Substanz längere Zeit einer Temperatur von 165° ausgesetzt, aber keinerlei Veränderungen bemerken können. Von etwa 220° an sublimirte ein Theil Cinchonin; bei 240 bis 250° schmolz der übrige Theil zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrte. Da ich der Meinung war, die krystallisirte Substanz habe ihres Aggregatzustandes zufolge eine höhere Temperatur zu ihrer Schmelzung nothwendig, als die amorphe, so habe ich die Krystalle in Salzsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 niedergeschlagen und den Niederschlag so lange ausgewaschen, bis jede Spur Chlor im Filtrat verschwunden war; allein das auf diese Weise erhaltene amorphe (und bei 100° getrocknete) Cinchonin verhielt sich dem krystallisirten ganz gleich.

Nach Schwabe bildet das (β) Cinchonin nur basische

*) Chem. Centralbl. 1859, 866 u. 913.

Salze; es gelang ihm nicht neutrale Salze darzustellen, da selbst aus der sauren Lösung basische Salze herauskrystallisirten. Zunächst ist darauf zu verweisen, dafs Schwabe der irrigen Ansicht huldigt, wonach das Cinchoninmolecul $C_{20}H_{12}NO$ ist. Durch Stahlschmidt's*) Versuche ist aber unzweifelhaft nachgewiesen worden, dafs das Atomgewicht des Cinchonins doppelt so grofs ist, also $C_{40}H_{24}N_2O_2$. Schwabe's basische Salze sind also nur neutrale Salze; dafs solche Salze aus saurer Lösung unter gewissen Bedingungen krystallisiren *können*, wird jedem Chemiker klar vor Augen liegen.

a) Salze, welche durch Behandlung von überschüssigem Cinchonin mit verdünnten Säuren erhalten wurden.

Chlorwasserstoffsaures Cinchonin. — Diese Verbindung bildet nach Laurent rhombische Prismen mit einer auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung und der Endfläche 0 P, nach Schwabe das β Salz $m\check{P}\infty . m\bar{P}\infty . m\check{P}$ (? *D. R.*). Die letztere Form fand ich auch an meinem Salze. Offenbar treten an den Krystallen dieses Salzes zweierlei Prismen (∞P) auf, welche Laurent an einem Krystalle beobachtete.

Nach Schwabe besteht das (β) Salz aus $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HCl + 4 HO und löst sich in 22 Thln. kaltem und 3,2 Thln. heifsem Wasser, 1 Theil kaltem und 0,5 Thln. kochendem Alkohol und 550 Thln. Aether.

Die Krystalle des salzsauren Cinchonins behalten an der Luft ihren Glanz, verwittern aber leicht im Exsiccator, verlieren sämmtliches Wasser bei 100° und schmelzen dann nicht, wie man angegeben findet, unter 100°, sondern weit über 130° hinaus erhitzt. In Pulverform besitzt es bei mittlerer Temperatur ein spec. Gewicht von 1,2342. Die Analysen ergaben :

*) Diese Annalen XC, 219.

I. 1,113 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° 0,1055 Grm. HO.

II. 1,4295 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° 0,1355 Grm. HO.

III. 0,6115 Grm. Substanz gaben 0,2325 Grm. AgCl.

IV. 0,6 Grm. lufttrockenes Salz verloren im Exsiccator 0,043 Grm. HO.

V. 0,9875 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,7945 Grm. Cinchonin.

Hieraus folgt für das lufttrockene Salz die Formel

$$C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl + 4HO,$$

für das im Exsiccator getrocknete $C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl + HO$ (Analyse IV) und für das bei 100° getrocknete $C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl$.

	$C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl + 4HO$	Versuch I.	II.	III.
4 HO	9,46	9,47	9,48	—
Cl	9,33	—	—	9,40

	$C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl$	V.
Cinchonin	89,46	89,40
Salzsäure	10,54	10,60
	100,00	100,00.

Löslichkeitsbestimmungen. — 38,96 Grm. bei 10° gesättigter wässeriger Lösung gaben 1,406 Grm., 17,06 Grm. ätherischer Lösung von 16° 0,0235 Grm., 3,484 Grm. alkoholischer Lösung von 16° 1,364 Grm. wasserfreies Salz. Es löst sich also ein Theil $C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl + 4HO$ in

		nach Schwabe
Wasser bei 10°	24 Theilen	22 Theilen
Alkohol (sp. Gew. = 0,85) bei 16°	1,3 Theilen	1 Theile
Aether (sp. Gew. = 0,7305) bei 16°	273 Theilen	550 Theilen.

Salpetersaures Cinchonin. — Dieses Salz bildet grofse, oft zolllange Krystalle, wenn seine wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird. In Wasser von 40° C. löst es sich schon beträchtlich auf; erhitzt man eine solche Lösung zum Kochen, so scheidet es sich beim Erkalten ölig aus. Die monoklinen Krystalle sind meist Zwillinge; sie lösen sich in 26,4 Theilen Wasser von 12°.

(12,588 Grm. gesättigter Lösung gaben 0,449 Grm. bei 120° getrockneten Rückstand = 0,4599 Grm. gewässertes Salz).

Analyse : 0,492 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 105° 0,0128 Grm. HO.

1,342 Grm. lufttrockener Substanz von zweiter Bereitung gaben bei 110° 0,0315 Grm. HO.

	$C_{40}H_{24}N_2O_2, NHO_6 + HO$	Versuche	
HO	2,37	2,60	2,35.

Das salpetersaure Cinchonin stimmt somit vollkommen mit dem salpetersauren Betacinchonin Schwabe's überein; dagegen erweist sich die von Regnault dafür aufgestellte Formel : $C_{40}H_{24}N_2O_2$, NHO_6 + 2 HO als unrichtig.

Benzoësaures Cinchonin scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen aus, welche wasserfrei sind und sich in 163 Theilen Wasser von 15° lösen.

20,914 Grm. wässeriger Lösung gaben 0,127 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

0,4835 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3445 Grm. Cinchonin.

	$C_{40}H_{24}N_2O_2, C_{14}H_6O_4$	Versuch
Cinchonin	71,62	71,25.

Schwefelsaures Cinchonin. — Seine Zusammensetzung ist, wie bekannt, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$ + 4 HO, welche auch Schwabe fand. Es lieferten mir :

I. Kleinere Blättchen : 0,690 Grm. lufttrockener Substanz bei 120° 0,0330 Grm. HO, ferner 0,2175 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

II. Grofse Krystalle : 0,291 Grm. über verdünnter Schwefelsäure getrockneter Substanz bei 125° 0,0135 Grm. HO und 0,092 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

III. 0,888 Grm. Substanz 0,730 Grm. Cinchonin.

	Berechnet	Gefunden	
$S_2H_2O_8$	13,07	13,24	13,31
4 HO	4,79	4,78	4,64
2 $C_{40}H_{24}N_2O_2$	82,14	82,20	
	100,00.		

Wird das Sulfat behufs der Löslichkeitsbestimmung mit kaltem Wasser geschüttelt, so erhält man nur schwierig eine gesättigte Lösung *); bereitet man sich eine kochende Lösung und läfst krystallisiren, so bleibt eine solche Lösung lange Zeit übersättigt. Die Zahlen, welche nach beiderlei Methoden erhalten nahezu übereinstimmten, habe ich als die richtigen angesprochen. Es gaben

21,087 Grm. bei 8° gesättigter Lösung (nach der ersten Art erhalten) 0,299 Grm. wasserfreies Salz.

14,003 Grm. Lösung von 18° (nach der zweiten Art) 0,2015 Grm. wasserfreies Salz.

Hieraus folgt das Mittel : 13° C. und das Löslichkeitsverhältnifs für Sulfat und Wasser = 1 : 65,5 (nach Baup bei 13° 1 : 54, nach Schwabe 1 : 75).

Alkohol von 80 pC. — 17,962 Grm. Lösung von 11° gaben 2,528 Grm. getrocknetes Sulfat, wonach sich ein Theil 2 $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$ + 4 HO in 5,8 Theilen (nach Baup in 6,5, nach Schwabe in 13,5 Theilen) Alkohol löst.

Roccellsaures Cinchonin. — 2 Aeq. Cinchonin und 1 Aeq. Roccellsäure wurden zusammen mit Alkohol erwärmt; es lösten sich beide Theile sehr leicht auf und blieben nach Verdunstung des Alkohols in Verbindung als eine salbenartige Masse zurück, welche in Wasser und Aether unlöslich war. Die Zusammensetzung ist zufolge der Synthese

$$2\ C_{40}H_{24}N_2O_2,\ C_{34}H_{32}O_8.$$

Phosphorsaures Cinchonin. — Concentrisch gruppirte Prismen, welche sich in Wasser sehr leicht lösen.

0,886 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 110° 0,2035 Grm. HO ab.

0,7745 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,5165 Grm. Cinchonin.

---

*) Mehrere Bestimmungen gaben mir die Zahlen 1 : 75 bis 78; Schwabe giebt die Löslichkeit zu 1 : 75 an.

	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, PH_3O_8 + 24\,HO$	Versuch
24 HO	23,22	22,95
$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$	66,23	66,68.

b) Salze, welche durch Behandlung von Cinchonin mit einem Ueberschufs von Säure erhalten wurden.

Saures weinsaures Cinchonin. — Dasselbe wurde bereits von Pasteur erhalten und richtig analysirt. Das von seinem Krystallwasser befreite Salz nimmt an feuchter Luft nur langsam etwas Wasser auf. Es löst sich in 101 Theilen Wasser von 16⁰ auf, welche Lösung deutlich sauer (nach Pasteur neutral) reagirt und von doppelt-kohlensaurem Kali in der Kälte nicht, in der Wärme aber getrübt wird, indem sich sämmtliches Cinchonin abscheidet.

30,203 Grm. Lösung gaben 0,261 Grm. bei 110⁰ getrockneten Rückstand = 0,302 Grm. gewässertes Salz.

0,654 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,089 Grm. Wasser bei 110⁰ ab.

	$C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_{12} + 8\,HO$	Versuch
8 HO	13,58	13,60.

Saures citronsaures Cinchonin. — Kleine Prismen, welche sich in 55,8 Theilen Wasser von 15⁰ lösen. Das entwässerte Salz nimmt an der Luft kein Wasser wieder auf.

21,394 Grm. wässeriger Lösung gaben 0,3465 Grm. Rückstand = 0,3765 Grm. krystallisirtes Salz.

1,3425 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 120⁰ 0,1135 Grm. HO und 0,944 Grm. Cinchonin.

	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_{12}H_8O_{14} + 8\,HO$	Versuch
8 HO	8,18	8,45
$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$	70,00	70,31.

Saures bernsteinsaures Cinchonin. — Beim Umkrystallisiren aus Wasser schiefst dieses Salz theils in langen schiefwinkeligen Nadeln, theils in grofsen dicken Krystallen von gleicher Flächencombination an, welche sich beide in kaltem und besonders in kochendem Wasser leicht lösen und bei etwa 110⁰ zu einer dunkelrothen Masse schmelzen. Ihre Lösungen reagiren stark sauer.

I. Grofse Krystalle : 0,436 Grm. gaben 0,0185 Grm. HO bei 100°.
II. Nadelförmige Krystalle : 0,937 Grm. gaben 0,0185 Grm. HO bei 100°.

1,511 Grm. lufttrockener Substanz gaben 1,019 Grm. Cinchonin.

	I. $C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_8 + 2HO$	Versuch
2 HO	4,07	4,24
	II. $C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_8 + 3HO$	Versuch
3 HO	5,96	6,51
$C_{40}H_{24}N_2O_2$	67,99	67,43.

c) Salze, durch Doppelzersetzung von salzsaurem Cinchonin in wässeriger Lösung mit einer wässerigen Lösung eines neutral reagirenden Alkalisalzes erhalten, z. B.

$$C_{40}H_{24}N_2O_2, HCl + KJ = C_{40}H_{24}N_2O_2, HJ + KCl.$$

Da in diesem speciellen Falle das Alkalisalz in Folge einer geringen Beimengung von Carbonat alkalisch reagirte, so wurde es vor der Anwendung mittelst Salzsäure neutralisirt.

Jodwasserstoffsaures Cinchonin. — Beim Erkalten einer schwach erwärmten wässerigen Lösung scheidet es sich theils als ein blafsgelbes, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, theils in zarten weifsen, anscheinend monoklinen Krystallen ab.

I. Feste Masse : 0,689 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 115° 0,028 Grm. HO ab.
II. Krystalle : 0,5235 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,0212 Grm. HO und 0,2735 Grm AgJ.

Beiderlei Formen haben somit gleiche Zusammensetzung, nämlich die von Regnault bereits gefundene : $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HJ + 2 HO.

	Berechnet	Gefunden	
2 HO	3,94	4,06	4,04
J	27,97	—	28,21.

Schwabe giebt ohne Erwähnung der analytischen Data die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HJ + HO an, welche wohl nur auf einem Irrthume beruht.

Cyanwasserstoffsaures Cinchonin habe ich genau nach Schwabe's Vorschrift darzustellen versucht, auch einen Niederschlag von den angegebenen Eigenschaften erhalten, aber darin keine Blausäure nachweisen können, da derselbe nur Cinchonin war.

Unterschwefligsaures Cinchonin bildet schöne weiſse rhombische Prismen von der Form $m\check{P}\infty$, $m\bar{P}\infty . 0P$ (? *D. R.*) und von der dem Sulfat entsprechenden Zusammensetzung $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2,\ S_2H_2O_6S_2 + 4\,HO$.

0,931 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0435 Grm. HO bei 110°.

0,643 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,519 Grm. Cinchonin.

	Berechnet	Versuch
$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$	80,41	80,69
$4\,HO$	4,70	4,67.

39,127 Grm. wässerige Lösung von 16° C. gaben 0,235 Grm. trockenes = 0,2465 Grm. gewässertes Salz, oder auf 157 Theile Wasser einen Theil $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2,\ S_4H_2O_6 + 4\,HO$.

Oxalsaures Cinchonin. — Aus verdünnter wässeriger Lösung krystallisirt es in gröſseren Prismen, an welchen indeſs die Krystallform nicht deutlich erkannt werden konnte. 104 Theile Wasser von 10° lösen einen Theil gewässertes Salz.

23,491 Grm. Lösung gaben 0,213 Grm. trockenes = 0,224 Grm. gewässertes Salz.

0,928 Grm. lufttrockener Verbindung gaben bei 130° 0,0475 Grm. HO und ferner 0,1285 Grm. $C_2Ca_2O_6$ (durch Glühen des $C_4Ca_2O_8$).

	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2,\ C_4H_2O_8 + 4\,HO$	Versuch
$4\,HO$	4,90	5,11
C_4O_6	9,70	9,96.

Weinsaures Cinchonin wurde schon von Arppe erhalten und nach $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2,\ C_8H_6O_{12} + 4\,HO$ zusammengesetzt gefunden. Die kleinen Krystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser, wie Schwabe auch für sein Cinchoninsalz angiebt, für das gewöhnliche Salz aber in Abrede stellt. 16,359 Grm. wässeriger Lösung von 16° gaben 0,459 Grm. trockenes

= 0,4805 Grm. gewässertes Salz, oder auf 33 Theile Wasser einen Theil krystallisirter Verbindung. Das neutrale Salz unterscheidet sich vom sauren weinsauren besonders dadurch, dafs es sein durch Erhitzen verlorenes Wasser an feuchter Luft in sehr kurzer Zeit wieder aufnimmt, weit schwieriger schmilzt und seine Lösung schwach basisch reagirt.

0,7155 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 110° 0,0335 Grm. HO.

	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_{12} + 4\,HO$	Versuch
4 HO	4,48	4,68.

Citronsaures Cinchonin wird nach dem Auflösen in Alkohol und freiwilligem Verdunsten desselben als ein farbloses Oel erhalten, welches sich nach einiger Zeit in concentrisch gruppirte lange Prismen umsetzt. Seine wässerige Lösung von 12° C. enthält auf 48,1 Theil Wasser einen Theil krystallirtes Salz.

3,237 Grm. Lösung gaben 0,061 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

0,6835 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0,0425 Grm. HO bei 110° und 0,5315 Grm. Cinchonin.

	$3\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_{12}H_8O_{14} + 8\,HO$	Versuch
8 HO	6,06	6,21
$3\,C_{40}H_{24}N_2O_2$	77,77	77,76.

Arseniksaures Cinchonin bildet lange weifse Prismen, welche sich in Wasser sehr leicht lösen. Seine Zusammensetzung entspricht der des Phosphates.

0,3845 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° 0,0835 Grm. HO ab.

	$2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, AsH_3O_8 + 24\,HO$	Versuch
24 HO	22,17	21,71.

Chromsaures Cinchonin. — Beim Vermischen einer schwach erwärmten wässerigen Lösung von salzsaurem Cinchonin mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali entsteht eine milchige Trübung, welche bald verschwindet, an deren Stelle sich aber kleine ochergelbe Prismen abscheiden. Ist die Temperatur der Flüssigkeit zu hoch und setzt man auf einmal

viel chromsaures Kali zu, so scheidet sich das Cinchonin-chromat als harzige Masse ab, die selbst nach längerer Zeit die krystallinische Form nicht annimmt.

Das krystallisirte Chromat, welches ich näher untersucht habe, wurde von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser ausgewaschen; im feuchten Zustande liefs es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur am Lichte trocknen, in dem es sich an der Oberfläche zersetzte, dagegen erleidet es trocken keine Zersetzung durch das Licht. Das im Exsiccator getrocknete Salz ist wasserfrei; bei etwa 100° verkohlt es und verglimmt dann, wenn es der Luft ausgesetzt wird.

0,5115 Grm. Substanz gaben 0,0935 Grm. Chromoxyd.
0,425 „ „ „ 0,3145 „ Cinchonin.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO + Cr_2O_6$, welche der des sauren Kalichromates entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	18,49	18,28
$C_{40}H_{24}N_2O_2$	73,61	74,00.

d) Salze, welche nach verschiedenen Bereitungsweisen erhalten wurden.

Pikranissaures Cinchonin wurde durch Vermischen von schwach erwärmter wässeriger Lösung von salzsaurem Cinchonin mit einer gleichen von Pikranissäure als gelber, dem Jodblei ähnlicher Niederschlag erhalten, welcher nach einiger Zeit dicht und anscheinend krystallinisch wurde. Die im Exsiccator getrocknete Verbindung ist wasserfrei und gab 46,75 pC. Cinchonin (0,6545 Grm. Salz 0,306 Grm. Cinchonin), wonach sie die Formel $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, 3\,C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ hätte.

Salzsaures Cinchonin-Zinnchlorür. — Salzsaures Cinchonin giebt mit durch HCl angesäuerter Zinnchlorürlösung eine blafsgelbe ölige Fällung, welche oft nach kurzer Zeit erstarrt. Ueber diesem Oel scheiden sich blafsgelbe Prismen aus, welche dem Cinchoninsulfate gleichen, sehr schwer sind und noch

unter 100⁰ zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten zu einer spröden Masse erstarrt. Da diese Verbindung nicht umkrystallisirt werden konnte, so darf es nicht Wunder nehmen, dafs der Chlorgehalt etwas zu hoch gefunden wurde.

0,525 Grm. bei 100⁰ getrockneter Verbindung gaben 0,593 Grm. AgCl.

0,310 Grm. im Exsiccator getrocknet gaben 0,3425 Grm. AgCl.

	$C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + 2 SnCl	Versuch	
Cl_4	24,93	27,94	27,35.

Weil die gefundenen Werthe sehr gut mit denen für die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2HCl + $SnCl_2$ berechneten übereinstimmten, so wurde noch ganz besonders auf $SnCl_2$ geprüft, aber es nicht gefunden.

Weinsaures Antimonoxyd-Cinchonin wird durch Zersetzung von äquivalenten Mengen von schwefelsaurem Cinchonin und weinsaurem Antimonoxyd-Baryt erhalten. Die wässerige Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten erst weifse Krystallwarzen, dann grofse, dem salpetersauren Cinchonin ähnliche Krystalle ab, eine Verschiedenheit, welche durch den Gehalt an Krystallwasser bedingt ist.

I. Von den grofsen Krystallen gaben

0,6305 Grm. lufttrockener Substanz bei 100⁰ 0,0620 Grm. HO = 9,83 pC.

0,6360 Grm. lufttrockener Substanz bei 100⁰ 0,0640 Grm. HO = 10,06 pC.

II. Von den warzigen Krystallen, welche an der Luft sehr rasch verwitterten, gaben 0,8235 Grm. bei 100⁰ 0,204 Grm. HO = 24,77 pC.

Analysen der bei 100⁰ getrockneten Verbindung :

0,546 Grm. (Substanz I.) gaben 0,200 Grm. SbS_3 = 26,28 pC. Sb.

0,6075 Grm. von II. gaben 0,2245 Grm. SbS_3 und 0,2885 Grm. Cinchonin, = 26,52 pC. Sb und 47,48 pC. Cinchonin.

Stuttgart, den 27. Januar 1862.

Ueber die Verbindung der Harnsäure mit Lithion;

von *Baron Gustav von Schilling.*

Die Verbindung der Harnsäure mit Lithion als das löslichste harnsaure Salz hat Lipowitz in diesen Annalen XXXVIII, 348 beschrieben und die Analyse von dem dargestellten Salze beigefügt, welches bei 100° C. getrocknet in 100 Theilen enthielt 14,4 Theile Lithion (fast 2 Aeq.; das Aeq. des Lithiums = 6,5) und 85,54 Theile Harnsäure (1 Aeq., gemäfs der Formel $C_{10}N_4H_4O_6$), demnach ein neutrales Salz. Weil das kohlensaure Lithion in neuester Zeit als Arzneimittel in der Pharmacie eingeführt worden, so war es von Interesse, zu erfahren, ob das kohlensaure Lithion mit der Harnsäure gelöst verschiedene Salze bilde, oder nicht.

Ich unternahm daher zur Beantwortung dieser Frage, dem Wunsche des Herrn Geh. Hofrath Prof. Fresenius und des Herrn Docenten Dr. C. Neubauer Folge leistend, die Ausführung dieser Arbeit unter ihrer gütigen Aufsicht im Laboratorium zu Wiesbaden.

Die zu den folgenden Versuchen verwandte Harnsäure wurde dargestellt aus Schlangenexcrementen nach der bekannten vortrefflichen Methode von Bensch; das kohlensaure Lithion stellte ich dar aus Kreuznacher Mutterlauge, es wurde durch Spectralbeobachtung auf die Reinheit geprüft. Die von Herrn Lipowitz angestellten Versuche habe ich wiederholt und kann bestätigen, dafs beim Kochen 4 Theile Harnsäure sich unter Kohlensäureentwickelung in einem Theil kohlensaurem Lithion lösen, und die so gesättigte Lösung beim völligen Erkalten zu einer Gallerte erstarrt, die beim Erwärmen wieder flüssig wird; habe aber nicht beim Abdampfen

der Lösung ein neutrales, sondern ein saures Salz erhalten, wie die vielfachen Analysen ergeben, von denen ich einige als Beleg beifüge.

Das zur Analyse verwendete Salz war stets auf eine und dieselbe Weise dargestellt : Es wurde nämlich kohlensaures Lithion mit einem Ueberschufs von Harnsäure zum Sieden erhitzt und heifs von dem noch ungelösten Rückstande abfiltrirt, wobei der Trichter mittelst einer Vorrichtung mit kochendem Wasser heifs erhalten wurde. Die klare Lösung, auf dem Wasserbade abgedampft, läfst während des Abdampfens ein körniges, wie zu kleinen Warzen vereinigtes Salz zu Boden fallen, welches mit Alkohol gewaschen bei 100° C. längere Zeit getrocknet wurde. Das Salz mit Salzsäure übergossen entwickelt keine Kohlensäure; seine wässerige Lösung reagirt neutral und ist geschmacklos.

Bei 100° getrocknetes Salz wurde der Analyse unterworfen auf folgende Art : Das Salz wurde mit Wasser in der Siedehitze gelöst und möglichst stark concentrirt, mit Schwefelsäure versetzt bis zur deutlich sauren Reaction und abermals erhitzt, dann nach dem Erkalten das nun in Lösung sich befindende schwefelsaure Lithion von der ausgeschiedenen Harnsäure abfiltrirt. Die so auf einem gewogenen Filter gesammelte Harnsäure mit Alkohol abgewaschen und bei 100° getrocknet. Das schwefelsaures Lithion enthaltende Filtrat und Waschwasser zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Auf diese Weise wurden erhalten :

1. von 2,4533 Grm. Salz 0,7594 schwefelsaures Lithion, 2,3191 Grm. Harnsäure ($C_{10}H_4N_4O_6$);
2. von 1,3695 Grm. 0,11422 Grm. schwefelsaures Lithion, 1,2904 Grm. Harnsäure ($C_{10}H_4N_4O_6$).

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
	Aeq.		1.	2.
$C_{10}H_2N_4O_4$	150	86,2069	84,40	84,13
LiO	15	8,6207	8,44	8,34
HO	9	5,1149	—	—

Da die Harnsäure nicht absolut unlöslich ist, so erklärt sich hieraus die Differenz des gefundenen Resultates in Bezug des berechneten. Demnach ergiebt sich für das bei 100° getrocknete Salz die Formel : $LiO + HO + C_{10}H_2N_4O_4$.

Anfänglich von der Meinung ausgehend, dafs das nach dem Verfahren von Lipowitz durch Abdampfen zu erhaltende Lithionsalz das neutrale sei, leitete ich in die Lösung des erwähnten Salzes, dessen Zusammensetzung mir noch unbekannt war, einen anhaltenden Strom von Kohlensäure, um so ein saures Salz zu erhalten. Bei dieser Manipulation, die ich mit drei Lösungen von verschiedenen Concentrationsgraden unternahm, wurde dieses Salz zerlegt, indem die Harnsäure ausgeschieden wurde und alles Lithion mit der Kohlensäure verbunden in Lösung blieb. Diese leichte Zersetzbarkeit des sauren harnsauren Lithions dürfte wohl für die Physiologie von Interesse sein.

Um die Löslichkeit des sauren harnsauren Lithions im Wasser zu bestimmen, wurde ein kleiner Apparat construirt, nach der Weise, wie Dr. Ph. Loebe (Journ. für practische Chemie LXXXII, 3. u. 4. Heft) zur Bestimmung der Löslichkeit des Kreatininchlorzinks angewendet hat, und welcher erlaubt, eine heifs gesättigte Lösung zu wägen, ohne dafs durch die Verdunstung des Wassers während des Erkaltens ein Verlust entsteht, da aller Wasserdampf, der sich aus der Flüssigkeit entwickelt, sich an den Wandungen des Gefäfses condensirt, oder aber, da der Apparat mit einem Chlorcalciumrohre versehen ist, von dem Chlorcalcium absorbirt und also nach dem Erkalten mitgewogen wird.

Dieses saure harnsaure Salz wurde in einem Kolben eine halbe Stunde hindurch mit Wasser gekocht, so dafs noch harnsaures Lithion ungelöst blieb, die Flüssigkeit durch ein heifses Filtrum in den erwähnten Apparat filtrirt, nach dem Erkalten gewogen und im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 100° C. völlig getrocknet.

24,295 Grm. der heifs gesättigten Lösung gaben 0,6077 Grm. saures harnsaures Lithion; demnach löst sich ein Theil von diesem Salze in 38,97 Theilen siedendem Wasser. Aehnlich wurde bestimmt die Löslichkeit bei 39° C. und 22,915 Grm. Flüssigkeit gaben 0,1962 Grm. Rückstand, wonach sich ein Theil des Salzes in 115,79 Theilen Wasser von 39° löst.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser wurde das saure Lithionsalz mit kaltem Wasser unter öfterem Umschütteln vier Tage behandelt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, circa 20° C.

57,4628 Grm. Flüssigkeit gaben 0,1558 Grm. Salz, also löst sich bei circa 20° ein Theil desselben in 367,82 Theilen Wasser.

Ich erwähne noch, dafs dieses saure Salz auch erhalten wird, wenn Harnsäure mit kohlensaurem Lithion im Ueberschufs erhitzt und dann zu dieser filtrirten Lösung 2 Volum erhitzten Alkohol zugesetzt wird, wobei sich sofort alles in Lösung übergegangene kohlensaure Lithion ausscheidet. Das so erhaltene Filtrat abgedampft, giebt einen körnigen krystallinischen Niederschlag, der die nämliche Zusammensetzung hat, wie die Analyse beweist, denn 0,7292 Grm. des Niederschlags gaben 0,2252 schwefelsaures Lithion, in 100 Theilen also 8,4226 Lithion.

Zur Darstellung eines neutralen Salzes wurden 2 Aeq. kohlensaures Lithion mit 1 Aeq. Harnsäure in Wasser gelöst, die klare Lösung zur freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure in einen Exsiccator gestellt. Nach nicht gar langer Zeit

erstarrte die Flüssigkeit zu einer Gallerte; dieselbe wurde mittelst eines Glasstäbchens zerdrückt und die erstarrte Masse von der Mutterlauge abfiltrirt, dann zwischen Fliefspapier sorgfältig ausgedrückt und bei 100° getrocknet. Aber auch diese Gallerte erwies sich als ein saures Salz, denn 0,5282 Grm. gaben 0,1666 Grm. schwefelsaures Lithion, somit in 100 Theilen 8,602 Lithion.

Gleichfalls ist es mir nicht gelungen ein basisches Salz darzustellen.

In der Voraussetzung, dafs die gelatinirende Substanz zu der von Th. Graham benannten Klasse der Colloïde gehören könne, und so vielleicht durch die Dialyse eine bestimmte Verbindung sich trennen liefse, benutzte ich den Dialysator; doch war eine solche Trennung nicht möglich, weil diese Gallerte zur Klasse der Krystalloïde gehört, in Folge ihres grofsen Diffusionsvermögens. Aus den gewonnenen Resultaten läfst sich entnehmen, dafs die Harnsäure mit kohlensaurem Lithion unter allen Umständen ein saures Salz bildet.

Bestimmung von Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen;

nach *L. Playfair* und *J. A. Wanklyn.*

Wir haben im CXXI. Bande dieser Annalen, S. 101 ff. die Beschreibung der Verfahren mitgetheilt, welche Playfair und Wanklyn anwenden, um das spec. Gewicht eines mit einem permanenten Gas gemischten Dampfes, auch unterhalb des Siedepunkts der den letzteren bildenden Flüssigkeit, zu

bestimmen. Wir entnehmen hier aus der ausführlicheren Abhandlung *) der genannten Forscher noch folgende Resultate ihrer Versuche.

Wasserfreier *Alkohol* gab, bei Versuchen nach Gay-Lussac's Verfahren zum Bestimmen von Dampfdichten aber unter Beimischung von Wasserstoffgas (dessen Volum etwa $^2/_3$ von dem des Alkoholdampfes betrug), die Dampfdichte :

bei 99° C. : 1,562; bei 83°5 : 1,580; bei 68° : 1,592;

derselbe Alkohol ergab, ohne Beimischung von Wasserstoffgas, nach Gay-Lussac's Verfahren die Dampfdichte :

bei 100°,5 : 1,599; bei 86°,5 : 1,602.

Die theoretische Dampfdichte des Alkohols ist = 1,589.

Aether-Dampf ergab nach demselben Verfahren mit (etwa dem $^3/_2$fachen Volum) Wasserstoffgas gemischt, die Dichtigkeit :

bei 69°,5 : 2,499; bei 20°,8 : 2,539;

ohne Beimischung von Wasserstoffgas :

bei 94° : 2,541; bei 52° : 2,580.

Die theoretische Dampfdichte des Aethers ist = 2,557.

Für die Dämpfe von Alkohol und Aether ist also bestätigt, dafs sie mit Wasserstoffgas gemischt auch noch bei Temperaturen unterhalb ihres Siedepunkts dieselbe Dichtigkeit, welche sie bei höheren Temperaturen haben, behalten, und in dieser Mischung auch bei diesen niedrigen Temperaturen einen dem der Gase nahekommenden Ausdehnungscoëfficienten haben.

Nach demselben Verfahren wurde ferner gefunden für den Dampf von *Essigsäure* ($C_4H_4O_4$), welcher mit (etwa dem doppelten Volum) Wasserstoffgas gemischt war :

bei 116°,5 : 2,371; bei 132° : 2,292; bei 163° : 2,017; bei 186° : 1,936,

---

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXII, Part III, p. 441.

und bei einer anderen Versuchsreihe (hier war der Essigsäure-Dampf mit ungefähr dem $^4/_3$ fachen Volum Wasserstoffgas gemischt):

119°: 2,623; 130°,5: 2,426; 166°,5: 2,350; 182°: 2,108; 194°: 2,055; 212°,5: 2,060.

Cahours hatte bekanntlich die Dichtigkeit des Essigsäure-Dampfs bei 125° = 3,180-, bei 130° = 3,105-, bei 200° = 2,248- und erst bei 320° und höheren Temperaturen 2,08 mal gröfser gefunden, als das der atmosphärischen Luft von derselben Temperatur. Playfair und Wanklyn heben hervor, wie die Dampfdichte der Essigsäure für eine gewisse Temperatur durch die Mischung des Essigsäure-Dampfes mit Wasserstoffgas, und zwar verschieden je nach dem verschiedenen Mischungsverhältnifs, abgeändert wird. Aber auch sie fanden für niedrige Temperaturen die Dampfdichte der Essigsäure gröfser, als der theoretischen Dampfdichte für $C_4H_4O_4$ bei einer Condensation auf 4 Vol. entspricht (gröfser als 2,073), und sie schliefsen aus ihren Versuchen, dafs bei niedrigen Temperaturen dem Essigsäure-Dampf, nach welchem Verhältnifs er auch mit einem permanenten Gas gemischt sei, eine eigenthümliche gröfsere Dichtigkeit, 4,1, zukomme. Sie fanden nämlich nach dem Bd. CXXI, S. 102 ff. beschriebenen Verfahren, die Dampfdichte eines Körpers bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts zu bestimmen, folgende Resultate (*G* : *D* giebt das Volumverhältnifs, nach welchem das permanente Gas und der Essigsäure-Dampf bei jeder Bestimmung gemischt waren; bei dem ersten Versuch war diesem Dampf atmosphärische Luft, bei den anderen Versuchen Wasserstoffgas beigemischt):

Temp.	*G* : *D*	Dampfdichte
95,5°	5 : 1	2,594
86,5	2,5 : 1	3,172
79,9	8 : 1	3,340
62,5	16 : 1	3,950.

Sie vermuthen, dafs der Essigsäure-Dampf bei niedrigen und bei höheren Temperaturen verschieden constituirt sein möge, das Molecul bei höheren Temperaturen ausgedrückt durch $C_4H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (entsprechend der Dampfdichte 2,073), bei niedrigen Temperaturen durch $C_8H_8O_8 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ (entsprechend der Dampfdichte 4,146).

Salpetersaures Aethyl $C_4H_5NO_6$ ergab bei der Bestimmung der Dampfdichte *) nach Gay-Lussac's Verfahren, aber unter Beimischung etwa des $^5/_3$ fachen Volums Stickgas :
bei 85°,5 : 3,112 ; bei 90° : 3,094 ; bei 70°,3 : 3,065 ; bei 64°,9 : 3,079.
Die theoretische Dampfdichte ist = 3,144.

Salpetersäure HNO_6 — dargestellt durch Destillation von mit Schwefelsäure gemischter Salpetersäure, Rectification des Destillats über wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd und Durchleiten von trockenem Kohlensäuregas durch die erwärmte Flüssigkeit, so lange die gelbe Färbung der letzteren noch heller wurde — ergab bei der Bestimmung der Dampfdichte nach dem in Bd. CXXI, S. 102ff. beschriebenen Verfahren, unter Anwendung trockener atmosphärischer Luft als des dem Dampf beigemischten Gases, die Dampfdichte :
bei 68°,5 : 2,258 ; bei 40°,5 : 2,373.
Die theoretische Dampfdichte für HNO_6 und eine Condensation auf 4 Vol. ist = 2,177.

Untersalpetersäure — dargestellt theilweise durch Destillation von salpetersaurem Bleioxyd und theilweise durch Destillation eines Gemenges von salpetersaurem Bleioxyd und chrom-

*) Frühere Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte dieser Verbindung nach Dumas' Verfahren waren bekanntlich daran gescheitert, dafs der etwas höher über den Siedepunkt (85°) erwärmte Dampf bei dem Erhitzen der Spitze des Ballons, um diese zuzuschmelzen, explodirte.

saurem Chlorkalium — ergab nach den verschiedenen Verfahren (Stickgas wurde als das dem Dampf beizumischende Gas angewendet) die Dampfdichte :

bei 97°,5 : 1,783; bei 24°,5 : 2,520; bei 11°,3 : 2,645; bei 4°,2 : 2,588.

Für eine Condensation auf 4 Vol. entspricht der Formel NO_4 die Dampfdichte 1,589, der Formel N_2O_8 die Dampfdichte 3,179. Playfair und Wanklyn betrachten als die wahrscheinlichste Erklärung der von ihnen gefundenen Zahlen die Annahme, dafs die beiden durch diese Formeln ausgedrückten Substanzen existiren und bei Temperaturwechsel in einander übergehen; bei 100° bestehe der s. g. Untersalpetersäure-Dampf hauptsächlich aus NO_4, bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich aus N_2O_8.

Das Volum einer Mischung von Ammoniakgas und etwa dem doppelten Vol. Wasserdampf bei 100° ergab sich nahezu = der Summe der Volume, welche dem angewendeten Ammoniakgas und dem Wasserdampf einzeln genommen zukommen; bei dem Zusammensein von Ammoniakgas und Wasserdampf bei 100° macht sich somit keine chemische Einwirkung durch Contraction bemerklich.

Cholesterin im Pflanzenreich aufgefunden;

von *G. M. R. Beneke* in Marburg.

Wenn man den hartgekochten Dotter des Hühnereies, Gehirnmasse, Krystalllinsen des Kalbes u. a. thierische Gewebe mit Alkohol bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. durch 24 bis 36 Stunden auszieht, den Alkohol abfiltrirt und über dem Wasserbade verjagt, so erhält man eine fettige, hygroscopische Extractmasse, welche unter dem Mikroscop

(bei etwa 280facher Vergröfserung) ein höchst eigenthümliches Verhalten gegen Wasser oder noch besser gegen Zuckerwasser von einer Concentration = 1 : 4 zeigt. Die Masse quillt bei der Berührung mit dem Wasser in den wunderbarsten und schönsten Formen auf, und bildet Schlingen, Fäden, Fäden mit kolbigen oder ovalen Anschwellungen, Spiralfäden u. s. w. u. s. w., die eine *durchaus characteristische* Zeichnung besitzen. — Prof. Virchow, welcher im sechsten Bande seines Archivs diese Formen zuerst beschrieb, gab der Substanz, aus welcher sich dieselben bei Berührung mit Wasser entwickeln, den Namen : *Myelin* oder *Markstoff*, und wiewohl ich alsbald an einem anderen Orte nachweisen werde, dafs die Zusammensetzung dieser Substanz, so wie Prof. Virchow sie dargestellt hat und sie aus alkoholischen Auszügen aus thierischen Geweben gewonnen wird, eine wechselnde ist, dafs es sich mit ihr um eine Mischung von verschiedenen Stoffen handelt, so darf man für eine bestimmte Mischung von Stoffen, wie mir scheint, diesen Namen doch beibehalten. Bei der ganz eigenthümlichen und characteristischen Quellungserscheinung ist es sogar erforderlich, eine Bezeichnung zu besitzen, und des gegenseitigen Verständnisses halber wird es passend sein, bis auf Weiteres von denjenigen Substanzen, welche diese Quellungserscheinung darbieten, zu sagen, dafs sie „Myelin" enthalten. Welche bestimmte Mischung von Stoffen diesen Namen schliefslich allein zu verdienen scheint und die Eigenschaft der characteristischen Quellung mit Wasser besitzt, darüber werde ich ebenfalls an einem anderen Orte ein Weiteres mittheilen.

Ich habe nun dieses s. g. Myelin nicht nur im niederen Thierreich (u. a. bei Helix pomatia), sondern auch im Pflanzenreich aufgefunden, und es darf gewifs als eine höchst merkwürdige Thatsache bezeichnet werden, dafs man durch das Ausziehen unserer gewöhnlichen trockenen Saaterbsen

mit Alkohol ein Extract gewinnt, welches durchaus ähnliche Eigenschaften und Bestandtheile darbietet, wie ein gleiches Extract aus dem Eidotter des Huhns oder gar aus dem Gehirn des Menschen. Im jungen Pflanzengrün, in den einzelnen Blüthentheilen und in fast allen Pflanzensamen, welche ich untersuchte, findet sich in gröfserer oder geringerer Menge jene eigenthümliche, in characteristischen Formen aufquellende Substanz.

Beim näheren Studium dieser Substanz, wie sie im Thierreich gefunden wird, gelangte ich zu dem Resultate, dafs ein ständiger Bestandtheil derselben das an und für sich bekanntlich in Wasser vollständig unlösliche Cholesterin sei. Es lag darnach die Vermuthung nahe, dafs sich dasselbe auch im Pflanzenreich finde, und für die Richtigkeit dieser Vermuthung bin ich heute im Stande den Beweis beizubringen.

Da mir unter allen bisher untersuchten Producten des Pflanzenreichs die Saaterbsen am reichsten an „Myelin" zu sein schienen, so habe ich zunächst sie zur Darstellung einer gröfseren Menge von Cholesterin benutzt. Die Methode, nach welcher dasselbe gewonnen wurde, war folgende :

Fünf Pfund Erbsen wurden in einem Mörser zerstofsen, dann mit etwa 5 Pfund 94procentigem Alkohol überschüttet, und damit unter öfterem Umrühren 24 bis 36 Stunden an einem warmen Orte, so dafs der Alkohol eine Temperatur von 36 bis 40° C. erlangte, stehen gelassen. — Der tief goldgelb gefärbte Alkohol wurde alsdann abfiltrirt und im Sandbade (ohne zu kochen) verjagt. Auf diese Weise gewinnt man ein honigweiches, braungelbes, sehr klebriges Extract, welches zu einem Minimum unter das Mikroscop gebracht und mit Zuckerwasser befeuchtet bald überall, bald nur stellenweise die prachtvollsten Myelinformen entwickelt. Das gewonnene Extract wurde hierauf in etwa 400 CC. Wasser von 40° Temperatur aufgenommen (es löst sich voll-

ständig darin), und nun unter vielfachem Schütteln 3 bis 4 Stunden lang mit Bleiglätte in einem Glaskolben im Sandbade gekocht. — Wendet man hierbei nur wenig Bleiglätte an, so bleibt die Flüssigkeit beständig lehmig-trübe; setzt man aber überschüssig Bleiglätte zu (es ist für die angegebene Quantität etwa 1 Pfund Bleiglätte erforderlich), so wird das Kochwasser alsbald klarer, braunröthlich, und schliefslich vollständig klar, während sich die entstandenen Bleiverbindungen zu Boden senken. Die Kochung ist als beendet anzusehen, wenn das Kochwasser vollständige Klarheit erlangt hat. — Man läfst alsdann erkalten, schüttet vorsichtig das klare Kochwasser ab, und extrahirt die gesammte sehr voluminöse Masse des Bleiniederschlages, welche, wie ich kaum zu sagen brauche, zum Theil auch aus gewöhnlichen Bleiseifen besteht, zunächst mit etwa 200 CC. kaltem, und später mit kochendem Alkohol, und zwar so lange, als derselbe noch gelbliche Farbe annimmt und klar erscheint. Die verschiedenen alkoholischen Auszüge werden alsdann durch Schwefelwasserstoff von einer geringen Menge mit aufgenommenen Blei's befreit, filtrirt, und nun *in der Kälte* stehen gelassen. Aus dem ersten heifsen alkoholischen Auszuge krystallisirt dann in der Regel schon nach 24 Stunden eine beträchtliche Menge Cholesterin aus, weniger aus dem ersten kalten Auszuge und noch weniger aus den späteren heifsen Auszügen. Die Cholesterinkrystalle werden auf einem Filtrum gesammelt, mit *kaltem* Alkohol gut ausgewaschen und dann auf dem Filtrum getrocknet. Durch allmälige, immer weitere Einengung der alkoholischen Auszüge verschafft man sich immer weitere Mengen von Cholesterin, die in gleicher Weise gesammelt werden. Schliefslich wird die gesammte Menge gewonnenen Cholesterins zur vollständigen Reinigung in kochendem Alkohol gelöst, der heifse Alkohol filtrirt, und das Filtrat nun in der Kälte zur

Krystallisation des Cholesterins stehen gelassen. Das durchaus reine Cholesterin wird wieder auf einem Filtrum gesammelt und getrocknet, und läfst sich dann in der Form schneeweifser, seideglänzender Schuppen von dem trocknen Filtrum abheben.

In dieser Weise gewinnt man *einen Theil* des in den gesammten alkoholischen Auszügen aus dem Bleiniederschlage enthaltenen Cholesterins. Ein beträchtlicher Theil desselben ist aber noch in den eingeengten Auszügen enthalten, ohne dafs es gelänge, denselben direct durch Krystallisation aus denselben zu gewinnen. Um nun auch diese noch disponible Menge zu erhalten, verfährt man folgendermafsen : Man vereinigt die gesammten Reste des kalten und der verschiedenen heifsen alkoholischen Auszüge, verjagt den Alkohol vollständig, nimmt den Rückstand in Wasser auf und kocht die wässerige Lösung jetzt mehrere Stunden lang mit Barytwasser. Es bildet sich dabei eine Barytverbindung in der Form von Flocken, die sich nur sehr schwer zu Boden senken, die aber durch Abfiltriren des Wassers später vollständig getrennt erhalten werden können. Diese getrennt erhaltenen Flocken werden alsdann mit Alkohol stark ausgekocht, der heifse Alkohol abfiltrirt, das heifse alkoholische Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure genau vom Baryt befreit, wieder filtrirt und nun zur Krystallisation in der Kälte stehen gelassen. Wurde nicht zu viel Alkohol angewandt, so krystallisirt das Cholesterin alsbald (je niedriger die Temperatur, um so rascher) in schönen klaren Krystallen aus, und durch allmälige immer weitere Einengung der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Mutterlauge gewinnt man so nicht unerhebliche Mengen Cholesterin.

Es liegt nicht in meiner Absicht, mich für jetzt schon weiter über die sich bildende Barytverbindung, so wie über die voluminösen Bleiniederschläge, welche bei der ersten

Kochung mit Bleiglätte erhalten werden, auszulassen; genug, dafs es mir gelungen ist, in der angegebenen Weise aus 5 Pfund Erbsen nahezu 1,5 Grm. Cholesterin darzustellen, eine Quantität, welche übrigens dem wirklichen Gehalte der Erbsen an Cholesterin durchaus noch nicht gleichkommen dürfte, da dieselben durch die angewandte Extractionsmethode bei Weitem noch nicht erschöpft zu sein scheinen.

Dafs nun die gewonnene Krystallmasse in der That Cholesterin sei, erhellte schon deutlich aus der Form der Krystalle, so wie aus dem characteristischen mikrochemischen Verhalten derselben gegen concentrirte Schwefelsäure. Die vollständige Bestätigung jedoch wurde mir erst durch die von Herrn Professor Kolbe gütigst vorgenommene doppelte Elementaranalyse und Bestimmung des Schmelzpunktes zu Theil. — Der letztere lag genau zwischen 136 u. 137° C., ein Befund, welcher mit dem von Zwenger (diese Annalen LXIX, 347) und Heintz (diese Annalen LXXVI, 366) für das thierische Cholesterin bestimmten Schmelzpunkt übereinstimmt. Die Analyse selbst ergab folgende Resultate :

Die zur Untersuchung übergebene Quantität Cholesterin betrug 0,4355 Grm. Bei 100° getrocknet verlor dieselbe 0,0185 Krystallwasser, = 4,2 pC. — Bei der Verbrennung lieferte :

	I.	II.
die angewandte Substanz	0,1557 Grm.	0,237 Grm.
CO_2	0,4813 „	0,7305 „
HO	0,171 „	0,2600 „

wonach sich für 100 Theile berechnen :

C	84,2	84,0
H	12,1	12,1
O	3,7	3,9
	100,0	100,0.

Die procentische Zusammensetzung des Cholesterins aus dem Thierkörper wird verschieden angegeben :

	Gerhardt *)	Schwendler u. Meifsner **)
C	83,9	84,20
H	11,8	12,00
O	4,3	3,80.

Die Uebereinstimmung der Zusammensetzung des von mir aus Erbsen dargestellten Cholesterins mit derjenigen des thierischen Cholesterins ist aber einleuchtend genug, um an der Identität beider keinen Zweifel aufkommen zu lassen.

Ich beschränke mich für diefsmal auf diese kurze Mittheilung und füge nur noch hinzu, dafs ich, nach einer freilich bedeutend umständlicheren Methode, auch aus dem Olivenöl Cholesterin gewonnen habe. Es fehlte mir bis dahin jedoch an Zeit, eine zur Elementaranalyse genügende Menge darzustellen, und wiewohl Krystallform und mikrochemische Reaction keinen Zweifel an der Natur der gewonnenen Krystalle aufkommen lassen, so mufs ich mir eine weitere Mittheilung darüber doch vorbehalten. Dafs in allen Pflanzensamen, so wie in allen jungen Pflanzentheilen Cholesterin enthalten ist, scheint mir nach meinen vorläufigen Untersuchungen durchaus wahrscheinlich, und da sich dasselbe auch in sehr beträchtlicher Menge nach derselben Methode, welche ich für die Erbsen angegeben habe, aus dem Eidotter des Huhns gewinnen läfst, sich also gerade überall da findet, wo der Lebensprocefs und die Entwickelung der organischen Formen ihre reichste Entfaltung erfahren, so werden unsere bisherigen Anschauungen in Betreff der physiologischen Bedeutung und Function dieses Körpers eine erhebliche Modification erleiden müssen.

---

*) Traité de chim. organique III, 736.

**) Diese Annalen LIX, 109.

Ueber das Berberin.

(Vorläufige Mittheilung von H. Hlasiwetz.)

Eine Untersuchung des Berberins, deren ich schon vor einiger Zeit beiläufig erwähnte *), die ich aber erst kürzlich wieder aufnehmen konnte, hat mich nun zu einem Körper geführt, der über die Verhältnisse dieser organischen Base einiges Licht zu verbreiten verspricht.

Es gelingt nämlich ziemlich leicht, durch die Einwirkung von Wasserstoff das Berberin in eine neue Base überzuführen, die farblos ist und durch Oxydationsmittel gelbe Producte liefert.

Dieser neue Körper ist von schönem Aeufseren und, wie auch seine Salze, von grofser Krystallisationsfähigkeit, welche die Reindarstellung sehr abkürzt.

Ich bin im Begriffe, gemeinschaftlich mit Herrn Dr. v. Gilm die Beziehungen desselben zu dem Berberin festzustellen und behalte mir vor, darüber seiner Zeit zu berichten.

Innsbruck, 15. März 1862.

---

*) Diese Annalen CXV, 45.

Ausgegeben den 1. Mai 1862.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXII. Bandes drittes Heft.

Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren;

von *W. Heintz.*

Die Angabe von Perkin und Duppa *), sowie von Cahours **), wonach durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobrom- und Monochloressigsäure Glycocoll entstehen soll, veranlafste mich, zu versuchen, ob diese Umsetzung zur Darstellung gröfserer Mengen dieses Körpers mit Vortheil benutzt werden könne. Zu dem Ende kochte ich ein Gemisch von Monochloressigsäure mit wässerigem Ammoniak anhaltend, dampfte die Lösung ein und suchte sie nun mit verdünntem Alkohol zu extrahiren, um den gebildeten Salmiak zu lösen, das Glycocoll aber ungelöst zu lassen. Es blieb jedoch eine dickflüssige, nicht krystallisirende Masse zurück. Ebenso fielen, als ich diese in Wasser löste und mit Alkohol mischte, nicht Krystalle, sondern wieder eine dickliche syrupartige Flüssigkeit nieder, welche auf Zusatz von Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelte und sauer reagirte, also nicht Glycocoll sein konnte.

) Quarterly journal of the chemical society Vol. XI, 29 (diese Annalen CVIII, 112).

**) Diese Annalen CIX, 30*.

Die durch mehrfache Fällung der wässerigen Lösung mittelst Alkohol möglichst vom Salmiak befreite syrupartige Masse gab mit Chlorcalciumlösung einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser weniger löslich zeigte, als in kaltem. Ebenso gab essigsaurer Baryt damit einen Niederschlag. Dieser löste sich aber etwas mehr in kochendem, als in kaltem Wasser und schied sich beim Erkalten der kochenden Lösung in kleinen Krystallen aus.

Diesen Umstand benutzte ich zur Reindarstellung dieses Körpers. Beim Umkrystallisiren der aus der ganzen Menge jener syrupartigen Masse durch essigsauren Baryt erhaltenen Barytverbindung entstanden 1 bis 1½ Linien lange prismatische Krystalle von geringer Dicke. Die Winkel der Prismenflächen allein liefsen sich mittelst des Reflexionsgoniometers annähernd messen. Sie betrugen 73° 30′ und 106° 30′. Die Enden hatten meist auf zwei parallelen Prismenflächen grade aufgesetzte Zuschärfungsflächen, die miteinander einen sehr stumpfen Winkel bildeten. Unter dem Mikroscop wurden noch die ebenen Winkel gemessen, welche die Kanten der Prismenflächen mit den von diesen und den beiden Zuschärfungsflächen gebildeten Kanten und diese unter sich bilden. Jene beiden Winkel betrugen im Mittel 104° und dieser ebenfalls im Mittel 152°.

Diese Krystalle enthielten Stickstoff, aber nicht als Ammoniak, denn durch Kalihydrat wurde daraus selbst im Kochen kein Ammoniak entwickelt, wohl aber, wenn die Krystalle mit Natron-Kalk erhitzt wurden, obgleich auch in diesem Falle die Ammoniakentwicklung nicht sehr stark war.

Die Analysen dieses Barytsalzes führten zu folgenden Zahlen :

I. 0,2051 Grm. verloren bei 125° C. 0,0154 Grm. an Gewicht, entsprechend 7,51 pC. Wasser.

II. 0,1879 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,1231 Grm. Kohlensäure und 0,0399 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,1145 Grm., die aus 0,0011 Grm. Kohle und 0,1134 Grm. kohlensaurer Baryterde bestanden. Hiernach enthielt die Substanz 0,04157 Grm. oder 22,12 pC. Kohlenstoff, 0,00443 Grm. oder 2,36 pC. Wasserstoff und 0,07886 Grm. oder 41,97 pC. Baryum.

III. 0,2450 Grm. verloren bei 125° C. 0,0186 Grm. Wasser, d. i. 7,59 pC. Diese Substanz sollte zur Stickstoffbestimmung verwendet werden, die jedoch durch einen Zufall verunglückte.

Diese freilich noch unvollkommene Analyse, die wegen Mangel an Material nicht sofort vervollständigt werden konnte, führte mich doch zu der Vermuthung, die analysirte Substanz möchte zum Glycocoll in derselben Beziehung stehen, wie das Triäthylamin zum Aethylamin. Schon in meinem Aufsatz „über zwei neue Reihen organischer Säuren" *) habe ich (S. 319) nach dem Vorgange von J. Wislicenus **) dem Glycocoll die Formel $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right.$ zuertheilt. Danach ist diese Substanz ein Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein typisches Radical $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ ersetzt ist, dessen typischer Wasserstoff noch leicht durch Metall vertreten werden kann. Ist jene Formel gerechtfertigt, so darf man die Existenz von Verbindungen voraussetzen, in denen nicht nur ein Wasserstoffatom des Ammoniaktypus durch ein, sondern zwei und drei durch zwei und drei Atome des typischen Radicals Glycolyl $\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$ vertreten sind, und diese Körper müssen zwei und drei Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten, sie müssen zwei- und dreibasische Säuren sein.

) Poggend. Ann. CIX, 301.

**) Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissenschaften (Berlin; G. Bosselmann 1859) Bd. XIV, 147*.

17 *

Vergleicht man die Zahlen, welche die Analyse der erwähnten Barytverbindung ergeben hat, mit der Zusammensetzung, welche die zweibasische Barytverbindung des drei Atome Glycolyl enthaltenden Ammoniaks ($C^6H^7Ba^2NO^6$) besitzen mufs, so findet man, wie folgende Tafel zeigt, die allergröfste Uebereinstimmung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	22,12	22,09	6 C
Wasserstoff	2,36	2,15	7 H
Stickstoff	} 33,55	4,29	1 N
Sauerstoff		29,45	6 O
Baryum	41,97	42,02	2 Ba
	100,00	100,00	

Nimmt man in diesen Krystallen drei Atome Krystallwasser (= HO)' an, so müssen sie der Theorie nach 7,65 pC. Wasser enthalten. Gefunden sind im Mittel 7,55 pC. Wasser.

Das hohe theoretische Interesse, welches sich an die Existenz einer so zusammengesetzten Substanz knüpfen würde, veranlafste mich zu baldiger Weiterverfolgung dieses Gegenstandes. Bei dem eben beschriebenen Versuch hatte ich aber gefunden, dafs nur ein kleiner Theil der bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure gebildeten organischen Substanz mit Baryt eine schwer lösliche Verbindung giebt. In dem leicht löslichen Barytsalz hoffte ich die in der Zusammensetzung zwischen der eben erwähnten Säure und dem Glycocoll in der Mitte stehende Substanz voraussetzen zu dürfen.

Diese Vermuthungen haben sich vollkommen bestätigt. Die durch Kochen der wässerigen Lösung von Monochloressigsäure mit Ammoniak erhaltene Flüssigkeit enthält zwei neue Säuren, welche die erwähnte Zusammensetzung besitzen und für die ich die Namen Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure gewählt habe. Aufserdem ist darin aber gewöhnlich auch noch etwas Glycocoll und Glycolsäure enthalten.

Nach manchem vergeblichen Versuch bin ich zu folgender Methode gelangt, diese Substanzen in reinem Zustande darzustellen.

Etwa ein viertel Pfund Monochloressigsäure wird in 1½ bis 2 Quart Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt und in einer Schale gekocht, bis die eingetretene Verdunstung ein Nachfüllen von Flüssigkeit nothwendig macht, was durch Zusatz von Wasser und so viel Ammoniak geschieht, dafs die Mischung, die durch das Kochen sauer geworden ist, wieder stark alkalisch reagirt. Nun kocht man wieder und fährt so 24 Stunden fort, indem man dafür sorgt, dafs das verdunstete Ammoniak und Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird.

Dann dampft man die Lösung ein, bis sie Kryställchen abzusetzen beginnt, und fügt zu der heifsen Flüssigkeit so viel Ammoniakflüssigkeit hinzu, dafs die Mischung, die vorher sauer war, alkalisch reagirt. Beim Erkalten krystallisirt nun Salmiak heraus, der auf einem Filtrum gesammelt und nicht gewaschen, sondern nur möglichst stark ausgeprefst wird. In derselben Weise scheidet man aus der Mutterlauge so viel Salmiak als immer möglich ab.

Der sämmtliche Salmiak wird nun, da er noch immer wesentliche Mengen der zu gewinnenden Substanzen eingeschlossen enthält, in kochendem Wasser gelöst und nach Ammoniakzusatz durch Erkalten krystallisirt. Wieder auf einem Filtrum gesammelt und scharf ausgeprefst ist er nun so rein, dafs er beim Erhitzen nur eine Spur Kohle hinterläfst. Durch weitere Krystallisation der Mutterlauge kann man in derselben Weise noch mehr Salmiak absondern. Bei Anwendung von 120 Grm. krystallisirter Monochloressigsäure gelang es mir, 55 Grm. Salmiak in der angegebenen Weise abzuscheiden. Geht sämmtliches Chlor der Monochloressigsäure in Salmiak über, so müssen aus 120 Grm. dieser Säure bei-

nahe 68 Grm. davon entstehen. Man sieht, dafs allerdings nicht die ganze Menge, aber doch ein sehr bedeutender Theil dieses Körpers auf die angegebene Weise abgeschieden werden kann.

Die braun gefärbte, vom Salmiak möglichst befreite Flüssigkeit wird nun mit Wasser verdünnt und zu der Mischung dem Gewichte nach ein Drittel der angewendeten Monochloressigsäure an frisch gebranntem Marmor, der vorher mit Wasser gelöscht sein mufs, hinzugesetzt. Man kocht nun so lange, bis die heifse Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht. Ist dieselbe dadurch sauer geworden, so mufs noch etwas Kalkbrei hinzugefügt und wieder gekocht werden, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und diefs mufs man so oft wiederholen, bis, wenn nach anhaltendem Kochen der Ammoniakgeruch nicht mehr zu bemerken ist, die Flüssigkeit stark alkalische Reaction behalten hat.

Nun leitet man längere Zeit Kohlensäure durch die Flüssigkeit. Dabei bleibt jedoch die Reaction derselben alkalisch. Ob genügend von diesem Gas hindurchgetrieben ist, kann also nur daran erkannt werden, dafs eine Probe der filtrirten Flüssigkeit durch Kohlensäure nicht mehr getrübt wird. Dann wird die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und wenn sie nur noch ein geringes Volum hat, heifs auf einen Wasserbadtrichter gebracht und der Rückstand auf dem Filtrum einige Male mit heifsem Wasser ausgewaschen, schliefslich heifs geprefst. Er enthält neben kohlensaurem Kalk triglycolamidsauren Kalk. Aber vollständig ist dieser noch nicht ausgeschieden. Die Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel davon gelöst, weil dieses Salz, das keineswegs in Wasser ganz unlöslich ist, sich in Chlorcalciumlösung noch leichter auflöst.

Die Abscheidung des aus dem nicht vollständig ausgeschiedenen Salmiak erzeugten Chlorcalciums geschieht auf folgende Weise: Man dampft die Lösung in einer Schale im

Wasserbade zum dicken Syrup ab, und übergiefst denselben noch heifs mit kochendem absolutem Alkohol. Man erhält ihn einige Zeit im Wasserbad im Sieden, indem man die dickliche Masse vielfach umrührt. Dann giefst man den Alkohol noch heifs in einen Kolben. Diefs wiederholt man so oft, bis der Alkohol nur noch Spuren von Chlor enthält. Dabei wird das im Alkohol Unlösliche häufig fest, so dafs es sich wenigstens nach dem Erkalten unter der Alkoholschicht pulvern läfst. Kann diefs geschehen, so wird dadurch die Entfernung des Chlorcalciums wesentlich gefördert. Schneller scheint noch die Abscheidung des Chlorcalciums zu gelingen, wenn man die Lösung noch heifs tropfenweise in kochenden Alkohol giefst, indem man gut schüttelt. Aber auch diese Operation mufs oft wiederholt werden, will man möglichst alles Chlorcalcium entfernen. Der abgegossene Alkohol nimmt aufserdem in diesem Falle merkliche Mengen der organischen Substanz auf. Die Gesammtmenge der nun vom Chlorcalcium möglichst vollkommen befreiten Masse wird mit wenig Wasser gekocht, wobei wohl immer noch ein nicht löslicher Rückstand bleiben wird, der im Wasserbadtrichter filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. Dampft man die sämmtlichen Filtrate nochmals auf ein kleines Volum ein, so wird man in derselben Weise meistens noch eine kleine Menge desselben Niederschlags sammeln können.

Die sämmtlichen schwerlöslichen Kalksalze werden zur Darstellung der Triglycolamidsäure in viel Wasser gebracht. Dazu fügt man reine Oxalsäure in geringem Ueberschufs, kocht das Gemisch und filtrirt kochend heifs. Das Filtrat setzt beim Erkalten, wenn man nicht eine allzugrofse Menge Wasser angewendet hat, die Triglycolamidsäure in Krystallen ab. Bilden sich diese sehr schnell, so mufs man den auf dem Filtrum gebliebenen Niederschlag noch einmal mit Wasser auskochen, um alle Säure zu gewinnen. Aus der von den

gebildeten Krystallen getrennten Flüssigkeit kann durch Verdunsten noch eine kleine Menge Triglycolamidsäure ausgeschieden werden. Die so gewonnene Säure kann durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung mit Zuhülfenahme von mit Salzsäure gut gereinigter Thierkohle leicht vollkommen weifs erhalten werden. Allein um sie von Spuren von oxalsaurem Kalk zu befreien, mufs sie noch mehrmals umkrystallisirt werden, bis eine Probe sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit vollkommen klar auflöst.

Die von dem triglycolamidsauren Kalk getrennte Flüssigkeit wird nun bis zu einem kleinen Volum abgedampft und in die Kälte gestellt. Zuweilen gesteht die ganze Flüssigkeit nach einigen Tagen. Das sich Ausscheidende ist glycolsaure Kalkerde. Man prefst sie stark aus und krystallisirt sie noch einmal um. Beide Mutterlaugen werden vereinigt und wieder stark eingedampft. Zur Beförderung der Krystallisation des glycolsauren Kalks bringt man in die erkaltete Flüssigkeit eine kleine Menge des bei der ersten Abscheidung Erhaltenen und läfst dieselbe wieder längere Zeit möglichst kalt stehen. Diese Operation wiederholt man so oft, als sich noch glycolsaure Kalkerde ausscheidet. Endlich dampft man den Rest der Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ein, und übergiefst den kalt gewordenen Rückstand mit einer kleinen Menge kalten Wassers. Bleibt hierbei ein pulveriger Körper ungelöst, so ist diefs noch glycolsaure Kalkerde, die durch Filtration und Pressen abgeschieden werden mufs.

Der Beweis dafür, dafs diese Substanz wirklich aus glycolsaurem Kalk besteht, ergiebt sich aus folgenden Analysen verschiedener, mehrfach umkrystallisirter Proben des bei einem meiner Versuche nach und nach ausgeschiedenen Salzes.

I. 0,2019 Grm. desselben, im lufttrockenen Zustande gewogen, verloren bei 160° C. 0,0583 Grm. Wasser, und hinter-

liefsen schliefslich im Gasgebläse geglüht 0,0416 Grm. Kalk. Danach enthalten die Krystalle 28,88 pC. Wasser und das wasserfreie Salz 29,21 pC. Kalk.

II. 0,3062 Grm. gaben unter der Glocke der Luftpumpe in 48 Stunden 0,0316 Grm., d. h. 10,32 pC. Wasser ab. Weiterer Wasserverlust wurde dadurch nicht bedingt. Bei 160° C. aber entwichen noch 0,0603 Grm. Wasser und endlich blieben nach dem Verbrennen des Salzes und Glühen des Rückstandes 0,0634 Grm. Kalk zurück. Das unter der Luftpumpe getrocknete Salz enthielt also 21,96 pC. Wasser und 23,09 pC. Kalk.

III. 0,1534 Grm. des bei 160° C. getrockneten Salzes hinterliefsen nach heftigem Glühen 0,0456 Grm. oder 29,78 pC. Kalk.

Der wasserfreie glycolsaure Kalk enthält 29,47 pC. Kalk, der über Schwefelsäure getrocknete aber nach Debus *) 22,13 pC. Wasser und 22,95 pC. Kalk. Es ist also kein Zweifel, dafs der untersuchte Körper glycolsaurer Kalk war, um so mehr, als derselbe sämmtliche Eigenschaften desselben besafs. Es scheint aber aus diesen Versuchen hervorzugehen, dafs die Krystalle des glycolsauren Kalks nicht drei, sondern vier Atome Wasser (HO) enthalten, wovon über Schwefelsäure oder unter der Glocke der Luftpumpe 1 Atom entweicht. Denn man darf schwerlich annehmen, dafs sie im lufttrocknen Zustande über 10 pC. hygroscopischen Wassers zurückhalten.

Der in der angegebenen Weise ausgeschiedene glycolsaure Kalk kann noch etwas triglycolamidsauren Kalk enthalten, den man in folgender Weise gewinnen kann. Man löst die Gesammtmenge desselben in möglichst wenig kochenden Wassers auf. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand, so filtrirt man kochend heifs und prefst was auf dem Filtrum bleibt stark aus. Hieraus kann mittelst Oxalsäure die Triglycolamidsäure ausgeschieden werden. Aus dem Filtrat

) Diese Annalen C, 8.

scheidet sich aber beim Erkalten der glycolsaure Kalk im reinen Zustande aus.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dafs ich bei meinen Versuchen um so mehr Glycolsäure fand, je kürzere Zeit die Monochloressigsäure mit ammoniakhaltigem Wasser gekocht worden war. Bei dem Versuche, wobei das Kochen 24 Stunden fortgesetzt worden war, fand sich davon nur eine unbedeutende Menge. Es ist daher wahrscheinlich, dafs sie erst durch das nachherige Kochen mit Kalk aus noch unzersetzter Monochloressigsäure entsteht.

Die von dem glycolsauren Kalk befreite Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und der Kalk mittelst Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Kochen von dem Ueberschufs dieser Reagentien befreit und nun mit Barythydrat versetzt und gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht. Reagirt dann die Flüssigkeit sauer, so setzt man noch Barythydrat hinzu und kocht wieder, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und wiederholt diefs so oft, bis endlich die Flüssigkeit alkalisch bleibt und eine Probe derselben durch Kohlensäure getrübt wird. Jetzt leitet man Kohlensäure durch die Flüssigkeit, wodurch sie jedoch ihre alkalische Reaction nicht verliert, kocht und filtrirt. Sollte das erkaltete Filtrat nach längerer Zeit kleine Krystalle absetzen, so müfste der auf dem Filtrum gebliebene, hauptsächlich aus kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag noch einmal mit vielem Wasser ausgekocht werden. Diese Krystalle bestehen aus triglycolamidsaurer Baryterde, die beim Verdunsten der Lösung in noch etwas gröfserer Menge gewonnen werden kann.

Das endlich hiervon getrennte leicht lösliche Barytsalz besteht im Wesentlichen aus diglycolamidsaurer Baryterde. Um daraus die Diglycolamidsäure zu gewinnen, versetzt man

die kochende Lösung desselben so lange mit einer ebenfalls kochenden Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, als dadurch noch schwefelsaurer Baryt gefällt wird, indem man dafür sorgt, dafs nur ein geringer Ueberschufs des letzteren angewendet wird. Man filtrirt kochendheifs und dampft die Lösung zu einem kleinen Volum ein, worauf man etwas Alkohol hinzufügt, so dafs ein syrupartiger Niederschlag entsteht. Nun erwärmt man die Mischung gelinde, bis dieser Niederschlag eben wieder verschwunden ist und läfst sie nun ruhig stehen. Es setzt sich dann oft sofort, zuweilen erst nach einiger Zeit ein schön blaues krystallinisches Pulver ab, das, nachdem es sich vollständig ausgeschieden hat, auf einem Filtrum gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Um es zu reinigen, löst man es in vielem kochendem Wasser, dem es eine schöne, tief blaue Farbe ertheilt. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten die Verbindung in tief blauen glänzenden, aber nur kleinen prismatischen Krystallen ab. Sie ist in kaltem Wasser und selbst in kochendem nur schwer löslich. Bei meinen Versuchen habe ich fast immer nur einer einmaligen Umkrystallisation bedurft, um diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten. Zieht die Farbe derselben ins Grünliche, so kann man sie mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisiren, wodurch schon die Lösung gewöhnlich sofort tief blau wird und so auch die sich daraus abscheidenden Krystalle.

Daraus die Diglycolamidsäure selbst abzuscheiden, gelingt leicht durch Behandlung der Lösung derselben mit Schwefelwasserstoffgas. Man filtrirt und dampft die klare farblose Lösung ein. Bei hinreichender Concentration setzt sich aus der heifsen Lösung die Diglycolamidsäure in verhältnifsmäfsig grofsen, oft wasserklaren Krystallen ab, die namentlich durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von bedeutender Gröfse gewonnen werden können.

Die Flüssigkeit, welche von den Kryställchen des diglycolamidsauren Kupfers getrennt worden ist, enthält noch organische Substanz. Bis jetzt ist es mir nur gelungen, daraus etwas Glycocoll abzuscheiden. Manche Anzeichen scheinen mir jedoch dafür zu sprechen, dafs noch eine organische Säure darin enthalten ist. Hier will ich jedoch nur angeben, wie ich daraus Glycocoll gewonnen habe.

Die alkoholischen Lösungen, welche bei Fällung der concentrirten wässerigen Lösung der Kalkverbindung durch Alkohol erhalten waren, hatte ich, um die darin noch enthaltene organische Substanz zu scheiden, mit vielem Aether gemischt, und dadurch einen Niederschlag bekommen, der diese fast ganz, aber auch viel Chlorcalcium enthielt. Diesen Niederschlag versetzte ich mit etwas rauchender Salzsäure, fügte dann absoluten Alkohol, worin sich alles löste, und endlich Aether hinzu, welcher einen flüssigen Niederschlag hervorbrachte, in dem sich aber eine Kruste kleiner Krystalle bildete. Diese Krystalle prefste ich sorgfältig, rührte sie noch einmal mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols an, prefste nochmals stark aus, und löste sie nun in Wasser. Bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung bildeten sich grofse, sehr dünne tafelförmige Krystalle, die Chlor reichlich, aber nur Spuren von Kalk enthielten. Sie glichen aufserordentlich dem salzsauren Glycocoll.

In der That, als ich sie in ammoniakhaltigem Wasser löste und zu der warmen Lösung Alkohol hinzufügte, schieden sich namentlich beim Erkalten farblose nadelförmige Krystalle ab, die sich in Wasser leicht lösten. Diese Lösung reagirte schwach aber deutlich sauer. In absolutem Alkohol und Aether waren die Krystalle selbst in der Kochhitze nicht löslich. Ihr Geschmack war intensiv süfs. Wurde die Lösung derselben mit Kupferoxyd gekocht, die blaue Flüssigkeit heifs filtrirt und der Erkaltung überlassen, so setzten

sich blaue Krystalle ab, die unter dem Mikroscop als feine, concentrisch gruppirte, ziemlich lange Nadeln erschienen und in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich waren.

Nach den beobachteten Eigenschaften dieses Körpers kann kein Zweifel darüber obwalten, dafs derselbe Glycocoll ist.

Triglycolamidsäure.

Diese Säure bildet kleine farb- und geruchlose, luftbeständige Krystalle, deren Form näher zu bestimmen mir nicht gelungen ist. Sie sind nämlich nur klein, die gröfsten etwa zwei Linien lang und haben prismatischen Habitus. Betrachtet man sie aber mit der Loupe, so sieht man, dafs sie rinnenförmig ausgehöhlt sind. Nach dem einen Ende hin convergiren die bei oberflächlicher Betrachtung parallel erscheinenden Seitenwände der Rinne unbedeutend und sind hier miteinander verbunden. Am anderen Ende ist die Rinne offen. Der untere Theil der Rinne ist durch zwei Flächen geschlossen, die mit den Seitenwänden derselben Winkel von circa 110°, unter sich aber einen Winkel von circa 140° bilden.

Diese Krystalle schmecken ihrer Schwerlöslichkeit willen nur schwach sauer. Doch ist die saure Reaction ihrer wässerigen Lösung intensiv.

In der Hitze verknistern sie stark, was schon darauf hindeutet, dafs sie kein Krystallwasser aufnehmen. Bei 190° färben sie sich noch nicht, werden aber weifs und undurchsichtig. Werden sie weiter erhitzt, so schmelzen sie, bräunen und schwärzen sich unter Ausstofsen eines Dampfes, der den Geruch stark erhitzter Thierstoffe verbreitet. Zuletzt aber verbrennen sie, ohne eine Spur Asche zurückzulassen.

In Wasser ist die Triglycolamidsäure schwer löslich. 100 Theile Wasser von 5° C. nehmen 0,1338 Theile auf. Sie ist also bei dieser Temperatur in dem 747 fachen Gewicht

Wasser löslich. Kochendes Wasser nimmt etwas mehr davon auf. In Alkohol und Aether löst sie sich nicht.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf die Triglycolamidsäure ein. In der Wärme löst sie sie unter Entwicklung einiger Gasbläschen ohne Färbung der Flüssigkeit. Die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Alkoholzusatz bewirkt in dieser Flüssigkeit nach langer Zeit nur eine sehr geringe Trübung, in der jedoch mittelst des Mikroscops kleine nadelförmige Krystalle erkannt werden konnten.

Bei der trocknen Destillation geht eine braune Flüssigkeit über, die bald zu einer festen, zum Theil krystallinischen Masse gesteht, und sich zum gröfsten Theil in Wasser löst. Bei freiwilliger Verdunstung der alkalisch reagirenden Lösung bleibt eine braune extractartige Masse zurück.

Aus der concentrirten Lösung ihrer leicht löslichen Salze wird die Triglycolamidsäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt.

Die schwach alkalische Lösung derselben in wenig verdünnter Ammoniakflüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen krystallinischen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schon in der Kälte sofort grau werdenden Niederschlag.

Schwefelsaures Kupferoxyd wird dadurch tief blau gefärbt und nach längerer Zeit setzt sich ein blauer Bodensatz ab, der aus kleinen mikroscopischen Prismen besteht, im Kochen sich wieder löst und beim Erkalten wieder erscheint. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit reagirt sauer. Auf Zusatz von so viel Ammoniak, dafs dieselbe noch saure Reaction behält, entsteht ein gänzlich amorpher, blauer, in der Kochhitze nicht löslicher Niederschlag.

Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt in jener Lösung einen weifsen, aus kleinen mikroscopischen, regulär sechsseitigen

Tafeln bestehenden Niederschlag, der sich in der Hitze löst, in der Kälte wieder erscheint.

Basisch essigsaures Bleioxyd trübt dieselbe, und nach längerer Zeit setzt sich ein klebriger fadenziehender Absatz ab.

Durch Chlorbaryum entsteht darin ein weifser, aus regulär sechsseitigen mikroscopischen Tafeln bestehender, in der Wärme sich leicht lösender und auch in kaltem Wasser nicht besonders schwer löslicher Niederschlag. Setzt man zu der kochenden Lösung Ammoniak im Ueberschufs, so fällt ein äufserst schwer löslicher Körper nieder, der aus kleinen prismatischen, meist mit dem einen Ende mit einander verwachsenen, am anderen mit einer graden Endfläche versehenen Kryställchen besteht, deren Lösung sehr schwach alkalisch reagirt. Beide Niederschläge weichen in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Barytsalzes ab, welches im Eingange beschrieben ist. Dieser Umstand machte mich einen Augenblick zweifelhaft, ob ich damals wirklich schon den zweibasisch-triglycolamidsauren Baryt unter Händen gehabt habe. Ich überzeugte mich aber bald, dafs durch Fällung des sauren Ammoniaksalzes der Triglycolamidsäure mittelst essigsaurer Baryterde, wodurch jenes Salz erzeugt worden war, ein Niederschlag erhalten wird, der in Krystallform und in den übrigen Eigenschaften ganz mit jenem Salze übereinstimmt.

Mischt man jene Lösung mit Chlorcalciumlösung, so bildet sich anfangs kein Niederschlag. Durch Kochen der Mischung entsteht er aber sofort. Er besteht aus rechtwinkeligen, mikroscopischen Tafeln, die durch Kochen der Mischung mit Ammoniak in sehr kleine regulär sechsseitige Täfelchen übergehen.

Die Krystalle dieser Säure unterwarf ich der Elementaranalyse. Bei der Stickstoffbestimmung, die nach der Methode von Will und Varrentrapp ausgeführt wurde, gaben

mehrere Versuche zu niedrige Zahlen. Es stellte sich heraus, dafs die Mischung von Natronkalk mit der organischen Substanz noch lange, nachdem sie weifs geworden war, geglüht werden mufste, um allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln. Wahrscheinlich bildet sich in dem sehr schnell weifs werdenden Gemisch viel Cyankalium, welches erst durch längeres Glühen ganz zersetzt wird.

Folgende Resultate wurden erhalten :

I. 0,2187 Grm., die bei 100 bis 110° C. nur einige Zehntel Milligramme an Gewicht verloren hatten, lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, metallischem Kupfer und schliefslich im Sauerstoffstrom 0,3038 Grm. Kohlensäure und 0,0958 Grm. Wasser, entsprechend 0,08285 Grm. oder 37,88 pC. Kohlenstoff und 0,01064 Grm. oder 4,86 pC. Wasserstoff.

II. 0,2673 Grm. gaben 0,3711 Grm. Kohlensäure und 0,1154 Grm. Wasser, entsprechend 0,10121 Grm. oder 37,86 pC. Kohlenstoff und 0,01282 Grm. oder 4,80 pC. Wasserstoff.

III. 0,2816 Grm. lieferten 0,1452 Grm. Platin, entsprechend 0,02062 Grm. oder 7,32 pC. Stickstoff.

IV. Endlich 0,2520 Grm. gaben 0,1289 Grm. Platin, entsprechend 0,01831 Grm. oder 7,27 pC. Stickstoff.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	37,88	37,86	—	—	37,87	37,70	6 Є
Wasserstoff	4,86	4,80	—	—	4,83	4,71	9 H
Stickstoff	—	—	7,32	7,27	7,30	7,33	1 N
Sauerstoff	—	—	—	—	50,00	50,26	6 Θ
					100,00	100,00	

Nach diesen Analysen ist die Zusammensetzung der Triglycolamidsäure durch die Formel $Є^6H^9NΘ^6$ ausdrückbar.

Um ihre Basicität zu ermitteln, löste ich sie in Ammoniak auf und verdunstete die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Es blieb ein strahlig krystallinischer Rückstand, der sich leicht in kaltem Wasser löste, also nicht Triglycolamidsäure, sondern ein Ammoniaksalz dieser Säure war. Es reagirte aber merklich sauer.

Die Lösung dieses sauren Salzes gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag. Die saure Reaction der

Flüssigkeit nahm dabei bedeutend zu. Der gewaschene Niederschlag enthielt bei meinem Versuch 60,0 pC. Silber. Das dreibasische Silbersalz müfste 63,25 pC. Silber enthalten, das zweibasische dagegen nur 53,33 pC.

Diese Beobachtungen veranlafsten mich, das Silber- und Ammoniaksalz einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, indem ich hoffte, im ersteren ein drei-, im letzteren ein einbasisches Salz zu finden. Ein zweibasisches Salz hatte ich schon früher untersucht. Es ist das im Eingange erwähnte Barytsalz. Allein es fand sich, dafs das saure Ammoniaksalz auch zwei Atome dieser Basis enthält, wogegen das Silbersalz allerdings das dreibasische Salz ist.

Saures triglycolamidsaures Ammoniak. — Es wird erhalten, wenn man Triglycolamidsäure in überschüssigem Ammoniak löst, wobei sich die Mischung merklich erwärmt, und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das in Wasser sehr leicht lösliche Salz kann, wenn nur kleine Mengen zu Gebote stehen, nicht gut aus wässeriger Lösung krystallisirt werden, weil die dickflüssige Mutterlauge nur unvollkommen von den kleinen Krystallen getrennt werden kann. Ich übergofs defshalb die wässerige Lösung desselben mit absolutem Alkohol, wodurch an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten eine Trübung entstand, die sich nach und nach zu langen nadelförmigen Krystallen ausbildete, die zum Theil über Zolllänge besafsen.

Diese Krystalle sind geruchlos, in Alkohol und Aether nicht löslich, schmecken nicht sauer, sondern salzig, schmelzen in der Hitze, bräunen sich aber gleichzeitig, verbreiten den Geruch verkohlender Thierstoffe, und verkohlen endlich unter Blasenwerfen. Bei der trocknen Destillation liefern sie eine stark alkalisch reagirende braune Flüssigkeit.

Zur Analyse dieses Salzes versetzte ich die concentrirte wässerige Lösung der bei 100° C. getrockneten Substanz

mit Salzsäure, filtrirte die sich ausscheidende Triglycolamidsäure ab, wusch sie zuerst mit verdünntem, endlich mit absolutem Alkohol aus, und versetzte das Filtrat mit Platinchlorid und zuletzt mit dem gleichen Volum Aether. Der gewaschene Niederschlag mufste geglüht werden, weil noch etwas Triglycolamidsäure darin enthalten sein konnte.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen :

I. 0,2848 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren bei 100 bis 110° 0,0209 Grm. an Gewicht und gaben 0,2277 Grm. Platin, entsprechend 0,04153 Grm. oder 14,58 pC. Ammonium; der Wassergehalt beträgt 7,34 pC.

II. 0,2234 Grm. gaben bei 100° 0,0165 Grm. Wasser ab und lieferten 0,1773 Grm. Platin, entsprechend 7,39 pC. Wasser und 0,03233 Grm. oder 14,47 pC. Ammonium.

Die Rechnung nach der Formel $Є^6H^7(NH^4)^2NΘ^6 + H^2Θ$ verlangt 14,81 pC. Ammonium und 7,41 pC. Wasser.

Triglycolamidsaures Silber. — Wird eine heifse wässerige Lösung des eben beschriebenen Salzes zuerst bis zur merklich alkalischen Reaction mit Ammoniak und endlich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich sehr gut auswaschen läfst, da er in Wasser beinahe vollkommen unlöslich ist. Getrocknet bildet er ein weifses, lockeres, krystallinisches Pulver. Mittelst des Mikroscops sieht man, dafs er aus lauter kleinen, gestreckten, rechtwinkeligen Tafeln besteht, die mit abgestumpften Ecken versehen sind. Ueber Schwefelsäure nimmt das lufttrockene Salz gar nicht an Gewicht ab.

Im Dunkeln bleibt dieser Körper weifs, wenn er nicht erhitzt wird. Bei 100° C. aber wird er grau und endlich fast schwarz, ohne wesentlich an Gewicht abzunehmen. Erhitzt man das Salz nur ein wenig höher, so verpufft es plötzlich. Das Product der Verpuffung hat ein bedeutend gröfseres Volum, als das Salz ursprünglich besafs. Es ist bräunlich-

grau gefärbt, wird aber bei sehr schwachem Glühen vollkommen weifs, indem das rückständige Silber gleichzeitig bedeutend zusammensinkt.

Wegen dieser explosiven Eigenschaft des Salzes bestimmte ich den Silbergehalt desselben in Form von Chlorsilber, erhielt indessen stets zu niedrige Zahlen, nämlich 62,66, 62,82, 62,69 pC., und nach einer neuen Darstellung des Salzes, wobei selbst nach beendeter Fällung desselben die Reaction der Mischung noch schwach alkalisch war, 62,33 pC. Silber.

Bei einem Versuch, durch blofses Glühen den Silbergehalt des Salzes zu bestimmen, erhielt ich trotz der eintretenden Verpuffung günstigere Resultate. Das rückständige Silber war rein, es löste sich in Salpetersäure vollkommen auf. Bei dem Versuche I wurde ein Platintiegel mit sehr gut schliefsendem Deckel, bei den beiden folgenden zwei solcher Tiegel, von denen der eine in den anderen gestellt wurde, angewendet.

I. 0,2065 Grm. hinterliefsen geglüht 0,1302 Grm., d. h. 63,05 pC. Silber.

II. 0,2368 Grm. gaben 0,149 Grm., entsprechend 62,92 pC. Silber.

III. 0,2812 Grm. lieferten 0,1751 Grm., d. h. 62,27 pC. Silber.

Je gröfser die Menge des angewendeten Salzes, je gröfser also die beim Erhitzen sich bildende Gasmenge war, desto gröfser war also trotz der Anwendung der doppelten Tiegel der Silberverlust bei der Verpuffung.

Um diesen Verlust ganz zu vermeiden, mischte ich das Salz mit vorher gut ausgeglühtem grobem Quarzsand. Beim Erhitzen war nun in der That jede plötzliche Gasentwickelung vermieden. Demgemäfs war auch das Resultat des Versuchs ein ganz befriedigendes.

0,2406 Grm. hinterliefsen 0,1520 Grm. Silber, entsprechend 63,18 pC.

Hiernach ist kein Zweifel, dafs der analysirte Körper das dreibasische Silbersalz der Triglycolamidsäure ist, dessen Zu-

sammensetzung durch die Formel $C^6H^6Ag^8N\Theta^6$ ausgedrückt werden kann, und welches 63,28 pC. Silber enthalten mufs.

Diglycolamidsäure.

Diese Säure krystallisirt in grofsen Krystallen, die namentlich durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von bedeutender Gröfse erhalten werden können. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma mit Winkeln von im Mittel 129° (gefunden wurde 128°55′ bis 129°4′). Am vollkommensten pflegt das gerade auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzte Flächenpaar ausgebildet zu sein, das den Winkel von 109°48′ einschliefst. Diese Flächen bilden mit den Prismenflächen Winkel von im Mittel 104°25′. Berechnet man diesen Winkel aus den beiden zuerst erwähnten unter der Voraussetzung, dafs die Krystalle dem rhombischen System angehören, so findet man 104°40′. Zuweilen habe ich auch ein gerade auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetztes Flächenpaar beobachtet, dessen Lage ich aber nicht bestimmen konnte. Es schien jedoch einen stumpferen Winkel einzuschliefsen, als das auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzte Flächenpaar. Häufig kommt auch die Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante vor.

Die Diglycolamidsäure ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schmeckt stark aber nicht unangenehm sauer. Ihre Reaction ist ebenfalls stark sauer. Die Krystalle derselben verknistern nicht und verlieren in der Wärme nicht an Gewicht. Sie sind wasserfrei. Bei 160° C. verändern sie sich nicht. Bei 190° C. und selbst 210° scheinen sie nur eine anfangende Schmelzung zu erleiden. Sie hafteten wenigstens bei meinem Versuch an dem Platintiegel, in welchem ich sie dieser Temperatur ausgesetzt hatte und waren an der Berührungsstelle gebräunt, im übrigen aber nur milchweifs geworden. In stärkerer Hitze schmelzen die Krystalle, die Flüssigkeit bräunt sich aber gleichzeitig, indem sie Blasen

wirft und den Geruch nach verkohlenden Thierstoffen ausstöfst. Dann findet Verkohlung und in der Glühhitze vollständige Verbrennung statt.

In Wasser löst sich die Diglycolamidsäure schwerer als Glycocoll, leichter als Triglycolamidsäure. In kochendem Wasser ist sie leicht löslich. Dagegen nehmen 100 Theile Wasser bei 5° C. nur 2,43 Theile auf. Sie ist also in dem 41 fachen Wasser von dieser Temperatur löslich. In Alkohol und Aether löst sie sich nicht.

Bei der trocknen Destillation geht eine braune, bald fest werdende Substanz über, die alkalisch reagirt und an der ich krystallinische Structur nicht bemerken konnte.

In kalter concentrirter Schwefelsäure verändern sich die Krystalle derselben nicht. In der Wärme lösen sie sich darin ohne Gasentwickelung auf. Beim Erkalten der heifsen Lösung scheidet sich nichts aus und ebenso nicht auf Zusatz von wenig Wasser. Setzt man aber noch absoluten Alkohol hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit wenigstens nach längerer Zeit. Bei meinem Versuche erschien jedoch der geringe Bodensatz unkrystallinisch. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols auf dem Objectgläschen schieden sich aber mikroscopische nadelförmige Kryställchen aus.

Versetzt man die Säure mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction und fügt dann salpetersaures Silber hinzu, so entseht ein weifser Niederschlag, der auch im Kochen weifs bleibt, sich dabei etwas auflöst und beim Erkalten in zarten mikroscopischen quadratischen Tafeln anschiefst.

Dieselbe Lösung giebt mit Bleizuckerlösung anfänglich keinen Niederschlag. Nach längerer Zeit bildet sich aber ein bedeutender weifser Absatz, der aus kugelig gruppirten äufserst feinen mikroscopischen Nädelchen besteht.

Basisch-essigsaures Bleioxyd trübt die Lösung nur unbedeutend; der Niederschlag ist amorph.

Wird die Diglycolamidsäure in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet, so bleibt ein weifser, fester, äufserst löslicher Rückstand, dessen Lösung sauer reagirt, also ein saures Ammoniaksalz der Diglycolamidsäure ist. Die Lösung desselben wird durch salpetersaures Silberoxyd krystallinisch, weifs gefällt und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit reagirt intensiver sauer, als die Lösung des Ammoniaksalzes. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung des sauren Ammoniaksalzes bleibt ein syrupartiger Rückstand, der schliefslich zu einer nadelig krystallinischen Masse gesteht. Die Diglycolamidsäure ist also in ihrem Verhalten zum Ammoniak der Triglycolamidsäure sehr ähnlich.

Die Analysen dieser Säure führten zu folgenden Resultaten :

I. 0,2024 Grm. derselben, welche ihr Gewicht selbst bei 130° C. gar nicht geändert hatten, lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,2670 Grm. Kohlensäure und 0,0965 Grm. Wasser, entsprechend 0,07282 Grm. oder 35,98 pC. Kohlenstoff und 0,01072 Grm. oder 5,30 pC. Wasserstoff.

II. 0,2751 Grm. lieferten 0,3646 Grm. Kohlensäure und 0,1306 Grm. Wasser, entsprechend 0,09944 Grm. oder 36,15 pC. Kohlenstoff und 0,01451 Grm. oder 5,27 pC. Wasserstoff.

III. 0,2213 Grm. lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1602 Grm. Platin, entsprechend 0,02276 Grm. oder 10,28 pC. Stickstoff.

IV. 0,2542 Grm. gaben in derselben Weise 0,1864 Grm. Platin, entsprechend 0,02648 Grm. oder 10,42 pC. Stickstoff.

Hiernach besteht die Diglycolamidsäure aus:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	35,98	36,15	—	—	36,06	36,09	4 G
Wasserstoff	5,30	5,27	—	—	5,28	5,26	7 H
Stickstoff	—	—	10,28	10,42	10,35	10,53	1 N
Sauerstoff	—	—	—	—	48,31	48,12	4 Θ
					100,00	100,00	

Ihre Formel ist also $G^4H^7N\Theta^4$.

Die Basicität derselben ergiebt sich aus der Analyse des Kupfersalzes, welches aus einem alkalisch reagirenden Barytsalze durch doppelte Zersetzung erhalten worden war. Es ist dasselbe Salz, aus welchem ich die freie Säure mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden hatte.

Bei der Analyse desselben wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,2399 Grm. des gepulverten lufttrockenen Salzes verloren bei bis 140° C. steigender Temperatur getrocknet 0,0362 Grm. Wasser, entsprechend 15,09 pC. Durch Glühen wurden aus dem Rückstande 0,0823 Grm. Kupferoxyd erhalten, entsprechend 0,06569 Grm. oder 27,38 pC. Kupfer.

II. 0,2468 Grm. lieferten bei allmälig bis 150° C. gesteigerter Temperatur ohne Veränderung der schön blauen Farbe der Verbindung 0,0388 Grm. Wasser und hinterließen geglüht 0,0846 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,06753 Grm. Kupfer. Hiernach enthält die Verbindung 15,72 pC. Wasser und 27,36 pC. Kupfer.

III. 0,3601 Grm. der gepulverten lufttrockenen Krystalle lieferten bei der Elementaranalyse 0,2752 Grm. Kohlensäure, 0,1272 Grm. Wasser und 0,1235 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,09858 Grm. oder 27,38 pC. Kupfer, 0,07505 Grm. oder 20,84 pC. Kohlenstoff und 0,01413 Grm. oder 3,92 pC. Wasserstoff. Hiervon sind 1,74 pC. dem Krystallwasser angehörig; die organische Substanz der Verbindung enthält also 2,18 pC. Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des blauen Salzes :

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	20,84	20,84	4 Ɵ
Wasserstoff	—	—	2,18	2,17	5 H
Kupfer	27,38	27,36	27,38	27,49	2 Cu
Stickstoff	—	—	—	6,08	1 N
Sauerstoff	—	—	—	27,79	4 Θ
Wasser	15,09	15,72	—	15,63	2 $H^2Θ$
				100,00	

Demnach ist diese Verbindung der Formel $Ɵ^4H^5Cu^2NΘ^4 + 2 H^2Θ$ gemäfs zusammengesetzt. Hieraus darf man folgern, dafs die Diglycolamidsäure eine zweiatomige Säure ist.

Das diglycolamidsaure Kupfer bildet kleine, schön blaue, prismatische Krystalle, die mittelst der Loupe betrachtet meist als rechtwinkelige Tafeln erscheinen, an denen zuweilen auch Abstumpfung der Ecken vorkommt.

Mangel an Material hat mich bis jetzt verhindert, die Eigenschaften und die Zusammensetzung namentlich des Silber- und des sauren Ammoniaksalzes dieser Säure zu ermitteln.

Nach vorstehenden Versuchen bilden sich bei der Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf Monochloressigsäure vier Körper, nämlich Glycolsäure, Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure.

Die Glycolsäure entsteht einfach nach der Gleichung $\text{Ѳ}^2H^3Cl\text{Ѳ}^2 + NH^3 + H^2\text{Ѳ} = \text{Ѳ}^2H^4\text{Ѳ}^3 + (NH^4)Cl$. Wie die Lösung von Natriumoxydhydrat, so kann also auch die des Ammoniumoxydhydrats, als welche man die wässerige Lösung des Ammoniaks betrachten kann, die Monochloressigsäure in Glycolsäure überführen.

Die Bildung der drei anderen Körper kann durch folgende drei Gleichungen ausgedrückt werden :

$$\text{Ѳ}^2H^3Cl\text{Ѳ}^2 + 2\ NH^3 = (NH^4)Cl + \text{Ѳ}^2H^5N\text{Ѳ}^2$$
$$2\ (\text{Ѳ}^2H^3Cl\text{Ѳ}^2) + 3\ NH^3 = 2\ (NH^4)Cl + \text{Ѳ}^4H^7N\text{Ѳ}^4$$
$$3\ (\text{Ѳ}^2H^3Cl\text{Ѳ}^2) + 4\ NH^3 = 3\ (NH^4)Cl + \text{Ѳ}^6H^9N\text{Ѳ}^6$$

Indem also eine dieser stickstoffhaltigen Verbindungen entsteht, werden aus einem Atom Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff ausgeschieden, welche ein, zwei oder drei Atome Ammoniak in Ammonium umwandeln, die sich mit dem Chlor von einem, zwei oder drei Atomen Monochloressigsäure verbinden. So viele Atome Wasserstoff aus dem erst erwähnten Atom Ammoniak ausgeschieden sind, so viel Atome Monochloressigsäure haben ihr Chlor abgegeben, so viel Atome des dabei von ihr übrig bleibenden Restes werden disponibel. Je ein Atom dieses Restes kann also an die

Stelle je eines Atoms Wasserstoff in einem Atom Ammoniak treten.

Von dieser Vorstellung ausgehend, darf man diese drei Körper durch die rationellen Formeln

$$N\begin{cases}C^2H^3O^2\\ H\\ H\end{cases},\qquad N\begin{cases}C^2H^3O^2\\ C^2H^3O^2\\ H\end{cases},\qquad N\begin{cases}C^2H^3O^2\\ C^2H^3O^2\\ C^2H^3O^2\end{cases}$$

ausdrücken.

Allein diese Verbindungen sind Säuren. Wenn es auch ammoniakartige Körper giebt, die durch Austausch des typischen Wasserstoffs gegen Metall salzartige Verbindungen zu bilden im Stande sind, wie z. B. das Benzoylsulfophenylamid *), das Cumylsulfophenylamid **) und das Succinimid ***) Wasserstoff gegen Silber austauschen können, so sind doch die drei Körper, von denen hier die Rede ist, nicht mit ihnen zu vergleichen. Denn dann müfste das Glycocoll ein- oder zweibasisch, die Diglycolamidsäure einbasisch und die Triglycolamidsäure könnte gar keine Säure sein.

Vielmehr mufs der durch Metall vertretbare Wasserstoff in dem Atomcomplex $C^2H^3O^2$ enthalten sein. Denn wir sehen, dafs die Basicität dieser Körper proportional ist dem Gehalte derselben an diesem Atomcomplex.

Dafs dem so sein mufs, dafür spricht auch entscheidend die Bildungsweise dieser Körper. Denn das in der Monochloressigsäure enthaltene, durch Metalle vertretbare Wasserstoffatom ist in dem Atomcomplex $C^2H^3O^2$ noch unverändert enthalten. Es liegt kein Grund vor, wefshalb es, indem das Chlor aus der Monochloressigsäure ausscheidet und der von ihr bleibende Rest an Stelle des Wasserstoffs des Ammoniaks tritt, seine Fähigkeit, durch Metalle vertreten zu werden,

---

) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. XLVI, 148.

**) Ebend. S. 153*.

***) Journ. f. pract. Chem. XLVII, 71*.

einbüfsen sollte. Dieser Umstand erlaubt geradezu a priori zu schliefsen, was in der That der Versuch ergeben hat, dafs nämlich die Anzahl der in die Verbindung eingetretenen Atome des Atomcomplexes $C^2H^3O^2$ die Basicität derselben bestimmt.

Ist aber in dem Atomcomplex $C^2H^3O^2$ ein Atom Wasserstoff enthalten, welches sich vor den anderen dadurch auszeichnet, dafs es leicht durch Metalle vertreten werden kann, d. h. mit anderen Worten, wenn wirklich dieser Atomcomplex ein typisches Radical ist, so mufs diefs auch in der rationellen Formel der Körper, welche denselben enthalten, ausgedrückt sein, dieser Wasserstoff mufs in ihrer Formel eine besondere Stelle einnehmen, und wenn man wieder von der Monochloressigsäure ausgeht, aus der dieser Atomcomplex durch Ausscheiden von Chlor hervorgeht, so kann ihm nur die Formel $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O$ gegeben werden.

Demnach sind die rationellen Formeln der drei bei der Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf die Monochloressigsäure entstehenden stickstoffhaltigen Körper folgende :

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right., \quad N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right., \quad N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Glycocoll (Glycolamidsäure) — Diglycolamidsäure — Triglycolamidsäure.

Es ist wohl überflüssig, durch die Formeln derselben zu zeigen, wie auch die Kolbe'sche Ansicht, dafs der Sauerstoff der Säureradicale darin als Carbonyl enthalten ist, in denselben ihren Ausdruck finden kann. Das typische Radical ist nur umzuwandeln in $\left.\begin{matrix}CH^2\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$ *). Allein um diese Formel

*) Nicht $\left.\begin{matrix}CO\\\left.\begin{matrix}CH^2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$, weil der extraradicale Wasserstoff durch Metall vertretbar ist.

zu rechtfertigen fehlt noch der Nachweis, dafs wirklich das Radical CH^2 darin enthalten ist.

Absichtlich habe ich etwas ausführlicher die Gründe für die obigen rationellen Formeln besprochen. Sie entwickeln sich naturgemäfs und auf das Einfachste aus der Entstehungsweise der Körper, welche sie ausdrücken sollen.

Wie anders verhält es sich mit der jetzt am allgemeinsten verbreiteten Vorstellungsweise, wonach ein zweiatomiges Radical immer je zwei Typen dadurch zu verbinden im Stande sein soll, dafs es an die Stelle von je einem Aequivalent Wasserstoff der beiden Typen trete! Allerdings kann man selbst für die Triglycolamidsäure noch eine Formel aufstellen mit Hülfe dieser Vorstellungsweise. Sie würde folgende sein:

$$\begin{array}{rl} H & \} \Theta \\ C^2H^2\Theta & \} \\ H & \} N \\ C^2H^2\Theta & \} \Theta \\ C^2H^2\Theta & \} \\ H & \} \Theta \end{array}$$

Gegen diese Formel spricht zunächst der Umstand, dafs die Triglycolamidsäure drei durch Metall vertretbare Atome Wasserstoff enthält, aber nur zwei extraradicale Wasserstoffatome in derselben im Wassertypus stehen, das dritte aber im Ammoniaktypus. Sind indessen auch die Fälle, wo auch solcher Wasserstoff leicht durch Metall vertreten werden kann, bis jetzt nur selten, so giebt es doch solche *), wovon ein schon oben gegebenes Citat Zeugnifs giebt.

Fragt man sich aber, wie diese und die ähnlichen Formeln der Diglycolamidsäure und des Glycocolls die Analogie der drei Verbindungen Glycol-, Diglycol- und Triglycolamidsäure mit dem Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin noch

*) Ohne Zweifel werden wir deren noch viel mehr kennen lernen, je mehr man bestrebt sein wird, Imide mit sehr electronegativen Radicalen darzustellen.

verständlich machen, so mufs man die Antwort schuldig bleiben. Das leisten aber die von mir aufgestellten Formeln vollkommen.

Eben so ist die Entstehung der Triglycolamidsäure mit Hülfe der letzt verzeichneten Formel nicht so einfach verständlich, wie durch die von mir gegebene. Man mufs dort annehmen, dafs zuerst entweder Diglycolamidsäure gebildet wird, und diese erst dadurch, dafs ein extraradicales, dem Wassertypus angehöriges Wasserstoffatom noch durch den Atomcomplex $C^2H^3O^2$ vertreten wird, in Triglycolamidsäure übergeht, oder dafs, wie bei Einwirkung von Natron- oder vorzüglich von Kalkhydrat auf Monochloressigsäure, auch bei der des Ammoniaks Diglycolsäure entstehe, und diese auf gebildetes Glycocoll wirkend unter Wasserausscheidung in Triglycolamidsäure übergehe. Letztere Bildungsweise ist unter anderen schon defshalb wenig wahrscheinlich, weil trotz meiner Bemühungen es mir nicht gelungen ist, die Gegenwart der Diglycolsäure unter den Zersetzungsproducten der Monochloressigsäure durch Ammoniak nachzuweisen, und doch wohl schwerlich angenommen werden kann, dafs die gesammte Menge derselben durch Glycocoll in Triglycolamidsäure übergeführt sein sollte.

Die Möglichkeit der Existenz einer solchen, das Radical Diglycolyl enthaltenden Verbindung ist aber durchaus wahrscheinlich, aber eben so wahrscheinlich, dafs sie mit der Triglycolamidsäure nicht identisch ist. Wie will man dann beide Körper durch ihre rationellen Formeln unterscheiden? Nach dem von mir angewendeten Formelsystem ist diefs sehr leicht. Die Formel dieser vermutheten Verbindung würde sein $N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C^2H^2O\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\\left.\begin{array}{r}C^2H^2O\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right\}O\\H\end{array}\right.$. Ja durch

Einwirkung von Monochloracetamid $\left(N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2\Theta\\ Cl\end{array}\right\}\\ H\\ H\end{array}\right.\right)$ auf saures diglycolsaures Natron $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2\Theta\\ \left.\begin{array}{l}C^2H^2\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta\\ Na\end{array}\right\}\Theta$ erhält man vielleicht eine dritte isomere Verbindung, für welche sich noch folgende Formel $N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2\Theta\\ \left.\begin{array}{l}C^2H^2\Theta\\ \left.\begin{array}{l}C^2H^2\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta\\ H\\ H\end{array}\right.$ aufstellen läfst.

Je mehr wir in der Synthese complicirterer organischer Verbindungen fortschreiten, um so mehr wird man die Unzulänglichkeit der jetzt gebräuchlichsten Form der rationellen Formeln einsehen und die allgemeinere Anwendbarkeit derjenigen zugestehen müssen, welche zuerst von J. Wislicenus *) wissenschaftlich begründet worden ist, und für die ich selbst **) später noch weitere Gründe beigebracht habe.

Dafs dieses Formelsystem bis jetzt noch so wenig Anklang gefunden hat, scheint mir hauptsächlich darin seinen Grund zu finden, dafs, um es durchzuführen, die Annahme der unvollkommenen Molecule, wie sie Wislicenus, der näheren oder typischen Radicale, wie ich sie genannt habe, erforderlich ist. Und doch ist diese Annahme nicht mehr zu umgehen. Wenn wir Atomcomplexe, die noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten, an die Stelle des Wasserstoffs der Typen treten sehen, ohne dafs die Fähigkeit jenes Wasserstoffs, durch Metall vertreten zu werden, verloren geht, verhalten sich diese Atomcomplexe denn nicht ganz wie die Radicale? Und hat man denn nicht Grund, sie durch einen besonderen Namen von den durch Metall vertretbaren Wasserstoff nicht enthaltenden Radicalen zu unterscheiden?

) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften XIV, 96.

**) Pogg. Ann. CXIV, 461* ff.

Gerade die aus den Monochlorsäuren entstehenden Körper und ganz besonders die in dieser Abhandlung beschriebenen sind schlagende Beweise, dafs auch solche Atomcomplexe wie Radicale auftreten können. Die Anerkennung dessen liegt übrigens schon dermafsen so zu sagen in der Luft, dafs viele Chemiker theils unbewufst, theils mit vollem Bewufstsein ohne aber die Consequenz der Nothwendigkeit eines anderen Systems für die rationellen Formeln zu ziehen, in ihren Deductionen typische Radicale benutzt haben. Ist aber erst die Theorie der typischen Radicale allgemein anerkannt, so zweifle ich nicht, dafs dann das Wislicenus'sche Formelsystem, wenn nicht etwa bis dahin ein noch vollkommeneres gefunden sein sollte, um so schneller allgemein angenommen werden wird, als bis dahin die Ungenüge der bisher angewendeten rationellen Formeln durch weitere Forschungen sich immer klarer herausgestellt haben wird.

Gegen die oben für das Glycocoll aufgestellte rationelle Formel dürfte der Einwand erhoben werden, ich selbst hätte sie zwar früher nach Wislicenus' Vorgang benutzt und also gebilligt, aber später sei sie gerade von mir als dem Glycolamid zukommend bezeichnet, von mir *) sei dann dem Glycocoll eine Formel von anderer Form gegeben worden.

Ich bekenne gern, dafs es mir geht wie allen Forschern, nämlich dafs die durch meine experimentellen Arbeiten sich entwickelnden theoretischen Ansichten bei Erweiterung der thatsächlichen Kenntnisse umgeändert, ja verworfen werden können.

Als mir die Verschiedenheit des Glycolamids und Glycocolls als unzweifelhafte Thatsache entgegentrat, versuchte ich aus ihrer Entstehungsweise abgeleitete Formeln für sie aufzustellen, ohne neue Zeichen einführen zu müssen, und

) Pogg. Ann. CXIV, 456.

das gelang für unsere damaligen Kenntnisse zur Genüge. Jetzt aber, wo die Entdeckung der Di- und Triglycolamidsäure meinen Gesichtskreis bedeutend erweitert hatte, mufste ich nothgedrungen zu der früher für das Glycocoll aufgestellten Formel zurückkehren. Es fragt sich nur, durch welche rationellen Formeln man die erwähnten beiden gleich zusammengesetzten Körper nun unterscheiden soll.

Die Glycolsäure, deren Formel $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ ist, enthält bekanntlich zwei ersetzbare Wasserstoffatome, aber von verschiedenem Werth. Das eine ist vorzugsweise positiv, das andere negativ. Die Formel kann also auch, um diefs auszudrücken, geschrieben werden $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\-H\end{matrix}\right\}\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Tritt nun $-H$ mit dem dazu gehörigen extraradicalen Sauerstoff aus der Verbindung aus (wie z. B. wenn man zuerst für $-H\Theta$ Cl und für dieses NH^2 eintreten läfst, wobei sich Glycocoll bildet), so entsteht das typische Radical $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta$. Diefs ist in den drei Glycolamidsäuren enthalten. Man kann es wegen seines Gehalts an durch Metall vertretbarem Wasserstoff *Aciglycolyl* nennen.

Tritt dagegen $+H$ ebenfalls mit dem dazu gehörigen Sauerstoff aus (wenn z. B. $+H$ zuerst durch C^2H^5 und dann $C^2H^5\Theta$ durch NH^2 vertreten wird), so entsteht das typische Radical $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\-H\end{matrix}\right\}\Theta$, *Glycolyl*, welches Bestandtheil des Glycolamids ist.

Man kann daher die Glycolamidsäuren durch die Formeln

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right., \quad N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta\\H\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\+H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$$

das Glycolamid aber durch die Formel $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$ ausdrücken. Sollte vielleicht etwa durch Einwirkung von Glycolamid auf Glycolsäureäther auch ein Diglycolamid und aus diesem auf dieselbe Weise Triglycolamid darstellbar sein, so würden die Formeln für diese Körper sein müssen :

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. .$$

Ja die Existenz einer Glycolglycolamidsäure, $\left(\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ +\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.\right)$, einer Diglycolglycolamidsäure $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ +\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$, einer Glycoldiglycolamidsäure $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ +\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ +\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$ ist nicht als unmöglich zu bezeichnen.

Erstere könnte z. B. entstehen, wenn der Körper $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$ auf Glycocoll wirkt nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + 2\,\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ +\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. = \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ +\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + (\mathrm{C^2H^5N\Theta^2} + \mathrm{HCl}).$$

Der Name Glycolyl, welchen ich dem Radical $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ zutheile, dürfte nicht unangefochten bleiben, weil man diesen Namen vielfach auch für das zweiatomige Radical $\mathrm{C^2H^2\Theta}$ angewendet hat. Da aber die Glycolsäure, wie jetzt allge-

mein zugegeben wird, wenn auch zweiatomig, doch eine einbasische Säure ist, so mufs meines Erachtens das freilich noch typische Radical dieser Säure Glycolyl genannt werden, analog wie wir das Radical C^2H^3O, das auch ein typisches Radical ist, weil zunächst ein Atom Wasserstoff desselben gegen Chlor, Brom, Jod ausgetauscht werden kann, Acetyl nennen, nicht aber das entferntere zweiatomige C^2H^2O. Für dieses letztere, welches also das entferntere Radical sowohl der Glycolsäure, als der Essigsäure ist, scheint mir dagegen der Name *Oxäthylen* passender. In den einfachen Wassertypus tretend, würde dieses Radical das Glycolyl und Aciglycolyl, in den einfachen Wasserstofftypus tretend aber das Acetyl bilden *).

In Betreff der Wahl der Namen für die neuen Säuren brauche ich mich nach dem Vorhergehenden wohl kaum zu rechtfertigen. Sie enthalten zwei- und dreimal das Radical Aciglycolyl, daher Diglycol- und Triglycol*säure*. Sie sind keine Aminsäuren, d. h. keine dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend zusammengesetzte Verbindungen, sondern wahre Amide,

*) Als ich im Begriff war, diese Arbeit an die Redaction dieser Zeitschrift einzusenden, ging mir von meinem Freunde Dr. J. Wislicenus in Zürich eine für das diesjährige Januarheft der Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften bestimmte Mittheilung zu, durch welche der Beweis geliefert wird, dafs Milchsäure entsteht, wenn Glycolmonochlorhydrin mit Cyankalium in Glycolmonocyanhydrin verwandelt und dieses mit Kalihydrat gekocht wird. Diese Thatsache erlaubt in der Milchsäure die Radicale C^2H^4 und CO anzunehmen, und dem entsprechend mufs die Glycolsäure die Radicale CH^2 und CO enthalten. Dann aber können die Formeln des Glycolyls und Aciglycolyls, wie diefs Wislicenus in seinem Briefe an mich auch schon thut, von einander unterschieden werden, ohne dafs ein besonderes Zeichen eingeführt wird, nämlich durch die Formeln

$$\left.\begin{matrix} CH^2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right\} = \text{Aciglycolyl und } \left.\begin{matrix} CO \\ \left.\begin{matrix} CH^2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right\} = \text{Glycolyl.}$$

d. h. den Ammoniaken zuzuzählende Körper, und dennoch Säuren, daher nicht Amin-, sondern Amidsäuren. Ich mache vorläufig noch diesen Unterschied, wiewohl es mir nicht unwahrscheinlich ist, dafs dem Ammoniumoxydhydrattypus angehörige Körper gar nicht Säuren sein können, und dafs daher alle Aminsäuren dem Ammoniaktypus anzureihen sind, so dafs z. B. der Oxaminsäure die Formel $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right.$ zukommen würde. Dafür spricht, dafs sämmtliche bekannte Aminsäuren zweibasische Radicale enthalten *). Erst wenn es geglückt ist, Metallverbindungen und einbasische Radicale enthaltende stickstoffhaltige Körper von der Form des Ammoniumoxydhydrats darzustellen, ist für mich der Beweis geliefert, dafs es diesem Typus angehörige Säuren giebt. Denn es ist nicht wahrscheinlich, dafs ein Analogon der Metalle, ein Ammonium, wenn es als negativ eine Säure bildet, dieselbe Menge Sauerstoff aufnehmen sollte, als wenn ein positives Ammonium eine Basis bildet.

Niemand wird nach der Entdeckung der Di- und Triglycolamidsäure daran zweifeln, dafs wie diese auch das Glycocoll ein dem Ammoniaktypus angehöriger Körper ist. Es enthält nur ein Atom des negativen Radicals, die Ammoniaknatur ist ihm daher noch nicht entzogen. Es vermag sich noch genau in der Weise, wie das gewöhnliche Ammoniak, geradezu mit Wasserstoffsäuren, mit Hydraten von Sauerstoffsäuren zu verbinden, ohne dafs dabei Wasser aus-

---

) Die einzige mir augenblicklich gegenwärtige Ausnahme ist die Sulphophenylbenzoylaminsäure (Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. XLVI, 147). Man weifs jedoch, dafs das einzig bekannte Ammoniaksalz dieser Säure auf Zusatz einer stärkeren Säure Sulfophenylbenzoylamid fallen läfst. Dieses Salz ist daher wahrscheinlich die wasserhaltige Ammoniumverbindung dieses Amids.

geschieden würde. Diese Fähigkeit scheint den beiden entdeckten Körpern gänzlich zu mangeln. Wenigstens sind bis jetzt meine Versuche, solche Verbindungen zu erzeugen, gescheitert. In der That ist auch nicht zu erwarten, dafs wenn zwei oder drei Atome Wasserstoff des Ammoniaks durch stark electronegative Radicale ersetzt werden, sich die alkalische Natur des Ammoniaks sollte erhalten können.

Wenn aber das Glycocoll dem Ammoniaktypus angehört, dann ebenfalls das Alanin, die Amidocapronsäure, das Leucin. Aber nicht blofs diese Homologe des Glycocolls, sondern auch die Benzaminsäure (nach meiner Bezeichnungsweise Benzamidsäure) und ihre Homologen, genug alle aus den Monochlorsäuren einbasischer Säuren durch Ammoniak erhaltenen, dem Glycocoll analogen stickstoffhaltigen Verbindungen, in die nur ein Atom Säureradical eingegangen ist, und alle aus den Mononitroverbindungen einbasischer Säuren durch Reduction erzeugten, der Benzamidsäure analogen Körper gehören dem Ammoniaktypus an. Ihre saure Natur schreibt sich wie beim Glycocoll daher, dafs der durch Metalle vertretbare Wasserstoff der einbasischen Säure, aus der sie abgeleitet sind, in ihnen noch enthalten ist. Alle sind schwächere Säuren, als diese, weil der Ammoniaktypus an und für sich zur Basenbildung hinneigt, also die sauren Eigenschaften schwächt. Sie werden um so stärkere Säuren, je mehr Atome Wasserstoff des Ammoniaks ausgeschieden und je mehr Atome des vertretbaren, Wasserstoff enthaltenden typischen Radicals dafür eingetreten sind. Sie werden endlich schwächere Säuren, oder vielmehr sie werden Basen, wenn noch ein Atom Wasserstoff des typischen Radicals nebst dem dazu gehörigen Sauerstoff austritt und das restirende nun zweiatomige Radical in den doppelten Ammoniaktypus eintritt. Ein Körper dieser Art ist die von Voit *)

) Diese Annalen XCIX, 100.

gewifs mit Unrecht Biamidobenzoësäure genannte Basis, der die Formel $N^2\begin{cases}C^7H^4O^2\\H^2\\H^2\end{cases}$ zukommt. Ebendahin gehört die von Schwanert *) entdeckte Amidohippursäure, die ebenfalls keine Säure, sondern eine schwache Basis ist.

Wenn das Glycocoll dem Ammoniaktypus angehört, dann mufs ihm auch die Hippursäure unterzuordnen sein, welche in der That sehr einfach durch die Formel

$$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\+H\end{matrix}\right\}O\\C^7H^5O\\H\end{cases}$$

ausgedrückt werden kann. Auch sie ist ein Ammoniak, worin ein Atom Wasserstoff durch Aciglycolyl, ein zweites durch Benzoyl vertreten ist. Sie könnte daher den Namen Benzaciglycolamidsäure oder Benzoglycolamidsäure erhalten. Alle chemischen Eigenschaften der Hippursäure lassen sich auf diese Formel leicht zurückführen, ihre sauren Eigenschaften (sie ist natürlich saurer als Glycocoll, weil noch ein Atom eines electronegativen Radicals in die Verbindung eingetreten ist), ihre Zersetzung durch Säuren, Basen und Chlorzink, durch Stickstoffoxyd, durch Mangansuperoxyd, durch Bleisuperoxyd, ihre Bildung aus Glycocollzink und Chlorbenzoyl u. s. w.

Die mit der Hippursäure gleich zusammengesetzte Acetoxybenzaminsäure Foster's **) ist natürlich durch die Formel $N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^7H^4O\\+H\end{matrix}\right\}O\\C^2H^3O\\H\end{cases}$ auszudrücken.

Wie die Hippursäure ist sicherlich auch die Glycocholsäure constituirt. Ihre Formel dürfte sein:

) Diese Annalen CXII, 59.

**) Diese Annalen CXVII, 165*.

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ +H\end{matrix}\right\}O \\ C^{24}H^{39}O^4 \\ H\end{matrix}\right.$$

Ebenso verhält es sich mit Kraut's *) Tolursäure, die als Toluglycolamidsäure bezeichnet werden kann, und der die

Formel $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ +H\end{matrix}\right\}O \\ C^8H^7O \\ H\end{matrix}\right.$ zukommt.

Die beiden neuen Körper, die ich in dieser Abhandlung beschrieben habe, und deren eigenthümliche Constitution ihnen ein hohes Interesse sichert, sind entschieden nicht die einzigen ihrer Art. Es ist vielmehr vorauszusehen, dafs die Monochlorpropionsäure, die Monochlorbuttersäure, überhaupt die ganze Reihe der monochlorirten Säuren der Ameisensäurereihe bei ihrer Umsetzung durch wässeriges Ammoniak in analoge Verbindungen übergehen können.

So hat denn auch ganz neuerdings Schneider **) bei Darstellung des Propalanins (Oxybutamidsäure) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monobrombuttersäure die Beobachtung gemacht, dafs verhältnifsmäfsig nur eine kleine Menge dieses Körpers gebildet wird. Gewifs entsteht neben demselben Di- und Trioxybutamidsäure, die von Schneider höchst wahrscheinlich defshalb nicht gefunden worden sind, weil ihre Bleisalze bei Ausscheidung des Ammoniaks aus der Flüssigkeit durch Kochen mit Bleioxyd mit dem basischen Chlorblei vermischt ungelöst geblieben waren.

Aber nicht nur die Ameisensäurereihe liefert monochlorirte Derivate, sondern auch die der Benzoësäure, bei denen eine analoge Zersetzungsweise sicher zu erwarten ist. Allgemein kann man es aussprechen, dafs von allen ein-

---

) Diese Annalen XCVIII, 360.

**) Pogg. Ann. CXIV, 627*.

basischen Säuren vorauszusehen ist, dafs monochlorirte Derivate derselben und aus diesen durch Ammoniak dem Glycocoll nicht nur, sondern auch der Di- und Triglycolamidsäure analoge Verbindungen werden dargestellt werden.

So ist durch diese Arbeit der Weg zur Entdeckung ganzer Reihen neuer interessanter Körper angebahnt.

Halle, den 15. Februar 1862.

Ueber Anthracen oder Paranaphtalin und einige Zersetzungsproducte desselben;

von *Th. Anderson* *).

Die festen Kohlenwasserstoffe bilden eine Klasse von Substanzen, welchen die Chemiker bis jetzt kaum die Aufmerksamkeit zugewendet haben, welche sie ihrer Wichtigkeit und dem Interesse nach, das sie bieten, wohl beanspruchen dürften. Mit Ausnahme des Naphtalins sind diese Kohlenwasserstoffe nur wenig bekannt, und es ist bemerkenswerth, dafs die zahlreichen und verschiedenartigen Zersetzungsproducte, welche aus dem Naphtalin erhalten worden sind, nicht zu einer genaueren Untersuchung der verwandten Substanzen, deren Existenz durch verschiedene Chemiker angezeigt wurde, Veranlassung gegeben haben. Das an diese Kohlenwasserstoffe sich knüpfende Interesse wird dadurch noch vergröfsert, dafs nach Angabe ihrer Entdecker mehrere

---

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXII, Part 3, p. 681.

von ihnen mit dem Naphtalin isomer oder doch polymer sind; und von einer genaueren Untersuchung derselben liefse sich wohl erwarten, dafs sie einiges Licht auf die innere Constitution dieser Substanzen und ihre Beziehungen zu dem Naphtalin werfe.

Nicht weniger als fünf Substanzen, die mit dem Naphtalin polymer sein sollen, sind beschrieben worden. Diese sind: Paranaphtalin oder Anthracen, Metanaphtalin oder Retisteren, Pyren, und zwei noch unbenannte Substanzen, welche zusammen mit Benzol und Benzophenon unter den Producten der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks vorkommen und unter sich und von den anderen drei wirklich verschieden zu sein scheinen. Alle diese Substanzen, mit Ausnahme des Naphtalins, sind bis jetzt nur in kleiner und zum Theil selbst nur in äufserst kleiner Menge erhalten worden, so dafs wir über ihre Constitution nur wissen, was die Elementaranalyse ergeben hat. Und bei den Schwierigkeiten, welche die Analyse von Substanzen mit so hohem Kohlenstoffgehalt zu der Zeit der Ausführung dieser Untersuchungen noch bot, und bei der Abwesenheit jeglicher Controle, welche das Studium der Zersetzungsproducte hätte abgeben können, blieben natürlich Zweifel bezüglich der Richtigkeit der jenen Kohlenwasserstoffen beigelegten Formeln.

Paranaphtalin oder Antracen, welches durch Dumas und Laurent 1832 entdeckt wurde*), ist die einzige unter diesen Substanzen, deren Untersuchung etwas über die blofse Elementaranalyse hinaus ausgedehnt wurde; die Bestimmung der Dampfdichte durch Dumas ergab die Formel $C_{30}H_{12}$, und man war der Ansicht, dafs die Untersuchung einiger Zersetzungsproducte der genannten Substanz dieser Formel zur Bestätigung gereiche. Eine kritische Betrachtung der Ver-

*) Ann. chim. phys. [2] L, 187 (diese Annalen V, 10).

suche Laurent's läfst aber diese Ansicht nicht als eine gerechtfertigte erscheinen. Diese Versuche sind in mehrfacher Beziehung höchst unvollkommen, sie wurden offenbar nur mit sehr geringen Mengen Substanz angestellt, und die (meist nur aus einer einzigen Analyse abgeleiteten) Formeln sind so unwahrscheinlich, dafs man über die Nothwendigkeit weiterer Untersuchung über diesen Gegenstand nur Einer Meinung sein kann.

Anthracen kommt, wie man aus Dumas und Laurent's Beobachtungen weifs, nur in den letzten Portionen von der Destillation des Steinkohlentheers vor. Es ist nur von wenigen Chemikern gesehen worden, weil bisher im Allgemeinen die Destillation nicht so weit getrieben wurde, dafs es in bemerkenswertherer Menge erhalten worden wäre; aber bei der vermehrten Nachfrage nach Asphalt und den schwereren Oelen in den letztverflossenen Jahren hat man die Destillation weiter getrieben, und da fand es sich auch in reichlicher Menge in einigen dieser Producte und wurde es selbst bei der Darstellung von Maschinen-Schmiermaterial gebraucht. Ich habe die hiermit für weitere Untersuchung dieser Substanz gebotene Gelegenheit benutzt, und bin zu dem Resultat gekommen, dafs die von den Entdeckern des Anthracens ihm beigelegte Zusammensetzung nicht die richtige und dafs es mit Naphtalin nicht polymer ist.

Bevor ich die Einzelnheiten meiner eigenen Versuche darlege, mögen die früheren Angaben über diese Substanz hier kurz zusammengestellt werden. Wie bereits erwähnt, wurde das Anthracen bei einer gemeinsamen Untersuchung von Dumas und Laurent 1832 entdeckt und durch den Ersteren beschrieben, der dafür die Formel $C_{30}H_{12}$ aufstellte, mit welcher die damals erhaltenen Resultate sehr nahe übereinstimmten. Laurent beschrieb 1835 *) unter der Be-

*) Ann. chim. phys. [2] LX, 220.

zeichnung Paranaphtalese eine Verbindung, welcher er die Formel $C_{30}H_8O_4$ beilegte und die er als ein directes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen betrachtet zu haben scheint. In einer späteren Abhandlung *) dehnte er seine Untersuchungen in dieser Richtung weiter aus und beschrieb er nicht weniger als fünf verschiedene Nitroverbindungen, welchen er sehr problematische Formeln beilegte. In dieser Abhandlung kommt er auch wieder auf Paranaphtalese zurück, welches er jetzt Anthracenuse nennt; er stellt nun dafür die Formel $C_{30}H_7O_5$ auf und giebt an, dafs es nicht ein directes Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Anthracen ist, sondern durch Zersetzung einer Nitroverbindung, ganz ähnlich wie Naphtase aus Nitronaphtalin entsteht, gebildet wird. Er erwähnt, dafs eine Substanz mit ähnlichen Eigenschaften aus mehreren der von ihm dargestellten Nitroverbindungen entsteht, aber er läfst es unentschieden, ob in allen diesen Fällen dieselbe Substanz gebildet wird oder ob je nach der angewendeten Nitroverbindung verschieden zusammengesetzte Substanzen entstehen. Er beschreibt hier auch ein Chlor-Substitutionsproduct und nimmt für den in Rede stehenden Kohlenwasserstoff die Bezeichnung Anthracen an, eine Veränderung in der Benennung, die selbst damals rathsam war und welche nach den Resultaten meiner Untersuchung ganz nothwendig ist.

Rohes Anthracen bildet eine weiche gelbe Masse, die dem Palmöl ähnlich aber von mehr ins Grünliche ziehender Färbung und härterer Consistenz ist; es enthält in diesem Zustanz noch etwas Naphtalin und eine beträchtliche Menge eines erst bei hoher Temperatur siedenden Oeles, in Folge welcher Beimischung es auf Papier einen Fettfleck macht und zwischen den Fingern gerieben leicht schmilzt. Es hat einen

*) Ann. chim. phys. [2] LXXII, 415 (diese Annalen XXXIV, 287).

deutlichen wenn auch nicht starken Geruch, welcher zum Theil auf dem Gehalt an Naphtalin, mehr aber noch auf dem Gehalt an verunreinigendem Oel beruht, und welchen es bei dem Reinigen verliert. Es löst sich, wenn auch nicht reichlich, in Alkohol, aber mit ziemlicher Leichtigkeit in Aether und Terpentinöl und noch leichter in Benzol. Mit Holzgeist versetzter Weingeist wurde zuerst als Reinigungsmittel angewendet; aus der durch Behandlung mit dieser Flüssigkeit zuerst erhaltenen Lösung setzten sich bei dem Erkalten derselben dickölige Tropfen zusammen mit nur wenigen Krystallen ab; aber nachdem die Substanz wiederholt mit neuen Mengen des holzgeisthaltigen Weingeists behandelt worden war, schieden sich aus der nun resultirenden Lösung Krystalle ab, die frei von Oel waren aber noch die gelbe Farbe der ursprünglichen Substanz besafsen, übrigens, in Folge der Beseitigung des Oels, in neuen Mengen des holzgeisthaltigen Weingeists viel weniger löslich waren. Durch wiederholtes Umkrystallisiren liefs sich das Anthracen ganz farblos erhalten; doch war dieses Verfahren zu langwierig, als dafs es sich für die Reindarstellung einer gröfseren Menge geeignet hätte. Auch andere Lösungsmittel, und namentlich Benzol, wurden versuchsweise angewendet, aber wenn sie auch gewisse Vorzüge bieten war doch die vollständige Entfernung der färbenden Substanz auch mit ihnen nur schwierig zu erreichen, und es wurde als nothwendig erkannt, mit der Destillation der rohen Substanz aus einer kleinen eisernen Retorte zu beginnen. Die hierbei zuerst übergehenden Portionen enthielten viel Naphtalin und Oel, waren aber farblos; die später übergehenden Portionen zeigten sich mehr und mehr gefärbt, und zuletzt blieb eine kleine Menge einer dunkelgrünen Substanz als Rückstand in der Retorte. Die zuerst übergegangenen Portionen wurden zur Entfernung des Oels ausgeprefst, und die letzten Portionen wurden wiederholter

Destillation unterworfen, um die färbende Substanz möglichst zu beseitigen; die Reinigung wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol, und manchmal durch Sublimation, vollendet.

Anthracen scheidet sich aus seinen Lösungen in ganz farblosen Blättchen aus, welche, selbst wenn man gröfsere Mengen Lösung abkühlen läfst, im Allgemeinen nur sehr klein sind. Die aus weingeistiger Lösung erhaltenen sind im Allgemeinen die am Besten ausgebildeten; in der Lösung suspendirt zeigen sie einen schönen Seideglanz, welchen sie bei dem Trocknen bis zu einem gewissen Grade verlieren. Die aus der Lösung in Benzol sich ausscheidenden Krystalle sind etwas körnig und von weniger glänzendem Aussehen. Durch Sublimation wird das Anthracen in dünnen Blättchen erhalten, welche denen des Naphtalins ähnlich sehen, aber kleiner und weniger glänzend sind. Ganz rein ist das Anthracen geruchlos, aber es hält gern eine Spur Oel zurück, welche ihm einen schwachen empyreumatischen Geruch mittheilt. Es ist vollkommen geschmacklos. Es ist bei gewöhnlichen Temperaturen nicht flüchtig, aber im Wasserbade verflüchtigt es sich langsam. Bei höheren Temperaturen sublimirt es rascher. Es schmilzt bei 213° C. zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt, und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt über. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslicher in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen. Alkalien wirken auf es nicht ein; Schwefelsäure löst es unter grüner Färbung und Bildung einer Sulfosäure; Salpetersäure wirkt, selbst mäfsig verdünnt, rasch auf es ein; Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte.

Die Analyse des Anthracens bot zuerst einige Schwierigkeiten. Bei Anwendung von Kupferoxyd in gewöhnlicher

Weise wurde immer zu wenig Kohlenstoff erhalten, während bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd der Kohlenstoffgehalt zwar richtig, aber der Wasserstoffgehalt entschieden zu grofs gefunden wurde *). Kupferoxyd und chlorsaures Kali wurden defshalb, und mit Erfolg, angewendet; die so gefundenen Zahlen stimmen sehr genau mit der Formel $C_{28}H_{10}$:

	berechnet		gefunden		
C_{28}	168	94,38	94,00	94,31	94,18
H_{10}	10	5,62	5,74	5,91	5,92
	178	100,00	99,74	100,22	100,10.

Die Formel $C_{28}H_{10}$ ist dieselbe, welche Fritzsche vor einiger Zeit **) für eine als neu beschriebene, aus Steinkohlentheer erhaltene Substanz gefunden hat, die auch in ihren Eigenschaften mit dem Anthracen übereinstimmt. Bei einer sorgfältigen Untersuchung beider Substanzen, welche Fritzsche und ich bei einem Besuche des Ersteren in Glasgow vor einiger Zeit anstellten, überzeugten wir uns, dafs jene von ihm beschriebene Substanz wirklich Anthracen ist. Auch die Pikrinsäure-Verbindungen der beiden Substanzen sind ganz identisch; sie besitzen eine schöne rubinrothe Farbe, welche sie von den mit den anderen Kohlenwasserstoffen zu erhaltenden Verbindungen unterscheidet. Eine Analyse der mit Anthracen dargestellten Pikrinsäure-

*) Ich habe oft Gelegenheit gehabt zu beobachten, dafs bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen mit chromsaurem Bleioxyd der Wasserstoffgehalt beträchtlich zu grofs erhalten wird. Ich schrieb diefs zuerst Verunreinigungen des chromsauren Bleioxyds zu, aber Analysen mit eigens dafür dargestelltem ganz reinem Material ergaben denselben Ueberschufs an Wasserstoff. Ich habe darüber, was der Grund sein möge, noch keine Untersuchungen angestellt.

**) Diese Annalen CIX, 249.

Verbindung ergab Zahlen, die mit der von **Fritzsche** für die von ihm untersuchte Verbindung gegebenen Formel $C_{28}H_{10} + C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ stimmen :

	berechnet		gefunden
C_{40}	240	58,97	58,71
H_{13}	13	3,17	3,54
N_3	42	6,88	—
O_{14}	112	30,98	—
	407	100,00.	

Einwirkung der Salpetersäure auf Anthracen.

Anthracen wird durch kalte Salpetersäure nur wenig angegriffen, aber kochende Säure, selbst mäfsig verdünnte, wirkt sehr rasch darauf ein; welche Producte sich bilden, hängt von der Stärke der Säure und der Dauer der Einwirkung ab.

Oxanthracen. — Wird Anthracen einige Tage lang mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 gekocht, so entwickeln sich rothe Dämpfe und eine harzige Masse wird erhalten, welche durch das Abkühlen hart und griesig wird. Dieselbe Umwandlung läfst sich rascher bewerkstelligen durch Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4, aber das Product ist dann leicht mit anderen Verbindungen verunreinigt. Die Substanz wurde mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gereinigt. Sie wird auf diese Art in Krystallen erhalten, welche, wenn aus alkoholischer Lösung abgeschieden, lange seideartige Nadeln sind, aber aus der Benzollösung abgeschieden kürzere und gedrungenere Form zeigen. Sie haben eine hell-röthlichgelbe Farbe, aber weder Geschmack noch Geruch. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Benzol. Sie sind vollständig löslich in siedender Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., und scheiden sich beim Erkalten

dieser Lösung unverändert wieder aus. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie zu orangefarbenen Flüssigkeit, die beim Erhitzen tief roth wird, und bei dem Verdünnen derselben mit Wasser wird das Oxanthracen wieder unverändert ausgeschieden. Es sublimirt beim Erhitzen ohne Zersetzung zu schönen Nadeln von beträchtlicher Länge. Es läfst sich, ohne Zersetzung zu erleiden, über Aetzkalk destilliren. Seine Flüchtigkeit läfst sich für die Darstellung desselben benutzen; man braucht nur Anthracen in einer Retorte mit Salpetersäure zu kochen und so lange zu erhitzen, bis die Säure überdestillirt ist und das Oxanthracen sublimirt, wo alle anderen zugleich gebildeten Verbindungen zerstört werden. Es enthält keinen Stickstoff; die Analysen ergaben Zahlen, welche der Formel $C_{28}H_8O_4$ entsprechen :

	berechnet		gefunden		
C_{28}	168	80,77	80,19	80,77	80,63
H_8	8	3,85	3,99	3,92	3,99
O_4	32	15,38	—	—	—
	208	100,00.			

Das Oxanthracen $C_{28}H_8O_4$ leitet sich somit aus dem Anthracen $C_{28}H_{10}$ in der Art ab, dafs 2 Aeq. Wasserstoff aus dem letzteren austreten und 4 Aeq. Sauerstoff zutreten. Es gehört zu einer Klasse von Substanzen, für welche bis jetzt nur wenige Beispiele bekannt sind und für die wir noch keine genügende Nomenclatur haben. Ich habe diese Substanz provisorisch als Oxanthracen benannt, um an ihre Bildungsweise zu erinnern.

Binitroxanthracen. — Wird Anthracen lange Zeit mit Salpetersäure, unter zeitweisem Zusatz von rauchender Säure, gekocht, so werden fortwährend rothe Dämpfe ausgestofsen und eine harzige Substanz wird allmälig gebildet. Dieses Product wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es war ein Gemische von der im Vorhergehenden besprochenen

Substanz mit einer neuen Verbindung, die durch Erhitzen jenes Gemisches mit einer kleinen Menge Alkohol und Abkühlenlassen der Lösung als ein rothes, nur wenig Neigung zum Krystallisiren zeigendes Pulver erhalten wurde. Die dafür gefundene Zusammensetzung entsprach entfernt der Formel $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$:

	berechnet		gefunden
C_{28}	168	56,37	58,66
H_6	6	2,02	2,78
N_2	28	9,40	—
O_{12}	96	32,21	—
	298	100,00.	

Diesem Körper kommt die Zusammensetzung

$$C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$$

wahrscheinlich zu; aber da seine Eigenschaften Nichts Bemerkenswerthes zeigten, habe ich die Reindarstellung desselben nicht weiter verfolgt.

Anthracensäure. — Werden die Salpetersäure und die Waschflüssigkeiten von der Darstellung der vorhergehenden Verbindung vorsichtig im Wasserbad eingedampft, so erhält man eine gelbe krystallinische Säure, welche ich als Anthracensäure bezeichne. Sie ist leichtlöslich in Wasser, giebt mit Ammoniak und Kali krystallisirbare Salze, und fällt die Blei- und Barytsalze. Ich behalte mir die weitere Untersuchung dieser Säure für eine spätere Mittheilung vor.

Einwirkung des Broms auf Anthracen.

Brom wirkt auf Anthracen in der Kälte ziemlich langsam ein. Das Gemische beider Körper erstarrt zu einer harzartig aussehenden Masse, deren Inneres nicht vollständig mit Brom gesättigt ist. Als das beste Verfahren ergab es sich, das Anthracen zu einer dünnen Schichte ausgebreitet zugleich mit einer mit Brom gefüllten Schale unter eine Glasglocke

zu bringen; nach 1 bis 2 Tagen ist das Anthracen zu einer Masse zusammengegangen, welche man herausnehmen, pulvern und in derselben Weise der Einwirkung des Broms nochmals aussetzen mufs; und diefs mufs man so lange wiederholen, als noch Brom absorbirt wird. Die resultirende braune Masse löst sich in Benzol, und beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich *Hexabrom-Anthracen* in Krystallen aus, die durch Lösen in Benzol oder Aether gereinigt werden. Die neue Bromverbindung wird auf diese Art in kleinen harten weifsen körnigen, anscheinend rhombischen Krystallen erhalten. Diese sind nur in geringer Menge löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Salpetersäure wirkt auf sie nur wenig ein. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure schmelzen sie, unter Verflüchtigung von Brom und Bromwasserstoffsäure. Bei dem Digeriren mit alkoholischer Kalilösung werden sie sofort gelb und zu einer anderen Verbindung umgewandelt. Beim Erwärmen auf 176° C. färben sie sich braun, und bei 182° schmelzen sie, indem sie Brom frei werden lassen. Diese Krystalle entstehen, indem das Anthracen direct 6 Aeq. Brom aufnimmt; sie haben nämlich die Zusammensetzung $C_{28}H_{10}Br_6$:

	berechnet		gefunden			
C_{28}	168	25,53	25,62	25,84	25,62	—
H_{10}	10	1,52	1,59	1,59	1,72	—
Br_6	480	72,95	—	—	—	72,33
	658	100,00.				

Werden die eben besprochenen Krystalle mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so schwellen sie beträchtlich auf und färben sie sich schwefelgelb; die Lösung enthält dann Bromkalium. Diese Umwandlung geht schon in der Kälte vor sich, aber zweckmäfsig unterstützt man sie durch Erwärmen der Lösung. Das gelbe Product wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und aus siedendem

Benzol umkrystallisirt. Es wird so in langen gelben, schön seideglänzenden Nadeln erhalten. Es löst sich nur sehr wenig in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol, etwas in diesen Flüssigkeiten in der Hitze; siedendes Benzol ist das beste Lösungsmittel, aber selbst von diesem sind mehr als 100 Theile nothwendig um 1 Theil der gelben Substanz aufzulösen. Diese schmilzt bei 238° C. unter theilweiser Zersetzung zu einer dunkelgefärbten Masse. Die aus Benzol krystallisirte und mit Aether gewaschene Substanz ergab eine der Formel $C_{28}H_8Br_4$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden		
C_{28}	168	33,87	34,16	33,94	33,95
H_8	8	1,61	1,39	1,66	1,66
Br_4	320	64,52	—	—	—
	496	100,00.			

Die Formel $C_{28}H_8Br_4$ ist etwas ungewöhnlich und von der der meisten ähnlichen Verbindungen abweichend; wahrscheinlich ist sie $C_{28}H_8Br_2, Br_2$ zu schreiben.

Einwirkung des Chlors auf Anthracen.

Die Untersuchung der Producte, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Anthracen entstehen, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden; die hierbei stattfindenden Umwandlungen sind etwas complicirter Art, da sich im Allgemeinen mehr als nur Ein Product bildet und die Art und das Mengenverhältnifs der Producte sehr von den Umständen, unter welchen der Versuch ausgeführt wird, abhängt. — Chlor wird durch Anthracen schon in der Kälte leicht absorbirt, und bei Einwirkung eines raschen Chlorstroms zeigt sich Temperaturerhöhung und reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoff, und das Anthracen backt manchmal zu einer harten Masse zusammen. Wird das Chlor nur in langsamem

Strome zugeleitet, so ist die Chlorwasserstoffentwickelung viel geringer, wenn sie sich auch nicht ganz vermeiden läfst; in diesem Falle, und wenn das Zuleiten von Chlor nicht allzulange fortgesetzt wurde, ist das Hauptproduct Anthracen-Bichlorid.

Anthracen-Bichlorid. — Die durch die Einwirkung von Chlor auf Anthracen erhaltene Masse löst sich leicht in Benzol, und bei dem Abkühlen dieser Lösung scheiden sich Gruppen strahlig verbundener, oft sehr langer Nadeln aus. Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, aber nur wenig löslich in Aether. Bei dem Krystallisiren aus Alkohol verliert sie leicht Chlorwasserstoff, und diefs scheint stets in einem gewissen Grade stattzufinden, was einen geringen Ueberschufs im Kohlenstoffgehalt und Verlust im Chlorgehalt bei den Analysen erklärt. Die hierbei gefundenen Zahlen führen zu der Formel $C_{28}H_{10}Cl_2$:

	berechnet		gefunden		
C_{28}	168	67,47	67,58	66,11	—
H_{10}	10	4,02	3,93	4,13	—
Cl_2	71	28,51	—	—	28,40
	249	100,00.			

Chloranthracen. — Läfst man Chlorgas in raschem Strom, aber nur kurze Zeit, auf Anthracen einwirken, so bildet sich diese Verbindung. Sie läfst sich auch durch Zersetzen des Anthracen-Bichlorids mittelst alkoholischer Kalilösung erhalten. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol; aus der Lösung in letzterer Flüssigkeit scheidet sie sich in kleinen harten schuppigen Krystallen ab. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{28}H_9Cl$:

	berechnet		gefunden
C_{28}	168	79,06	78,74
H_9	9	4,24	4,46
Cl	35,5	16,70	—
	212,5	100,00.	

Wird Chlor über heifs gehaltenes Anthracen geleitet, so wird es in viel gröfserer Menge absorbirt und Chlorwasserstoff wird reichlich entwickelt. Welche Producte sich dabei bilden, hängt ganz davon ab, wie lange man die Einwirkung des Chlorstroms dauern läfst; zu verschiedenen Zeiten analysirte Producte ergaben sehr verschiedene Gehalte an Kohlenstoff und Chlor; und da die hierbei sich bildenden Substanzen in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur wenig verschieden sind, bot ihre Scheidung grofse Schwierigkeit. Läfst man den Chlorstrom etwa 8 Tage lang andauern, so erhält man ein halbfestes Product, welches sich zum gröfseren Theile leicht in kaltem Aether löst; und wenn diese Lösung verdunstet, so scheidet sich erst eine ölige Chlorverbindung und dann Krystalle aus. Diese Krystalle sind in Benzol, Alkohol und Aether löslich; sie ergaben 47,50 pC. C und 2,56 H, was mit der etwas unwahrscheinlichen Formel $C_{28}H_9Cl_5$ stimmt (nach dieser berechnen sich 47,39 pC. C, 2,54 H und 59,07 Cl), aber sie können leicht möglicher Weise ein Gemenge gewesen sein, was ich bei der geringen Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz nicht entscheiden konnte. Die ölige Chlorverbindung giebt bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung mehr als eine krystallinische Substanz.

Die hier dargelegten Thatsachen reichen hin, die Zusammensetzung des Anthracens festzustellen und zu zeigen, dafs seine chemischen Beziehungen erhebliches Interesse bieten. Nach seiner Formel tritt es in Beziehung zu einigen Substanzen, die sich vom Bittermandelöl ableiten, namentlich zu dem von Laurent entdeckten Stilben, welches 2 Aeq. Wasserstoff mehr enthält. Dieselbe Differenz in den Formeln findet sich für Oxanthracen und Benzil:

Anthracen	$C_{28}H_{10}$	Stilben	$C_{28}H_{12}$
Oxanthracen	$C_{28}H_8O_4$;	Benzil	$C_{28}H_{10}O_4$.

Diese Beziehungen verdienen eine genauere Untersuchung; ich werde auf diesen Gegenstand in einer späteren Abhandlung eingehen und da auch die Resultate weiterer Versuche über die vom Anthracen sich ableitenden Verbindungen mittheilen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

8. Ueber die Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffs auf Hydrobenzamid bei erhöhter Temperatur;

von *Gustav Kühn* aus Leipzig.

Eine Wiederholung der Ekman'schen *) Arbeit über die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Hydrobenzamid erschien mehrerer Lücken halber wünschenswerth.

Das hierzu verwendete Hydrobenzamid wurde in Portionen von 30 bis 40 Grm. in tubulirten Retorten bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Chlorwasserstoff so lange behandelt, bis die gleichmäfsige Bräunung der Masse auf Sättigung schliefsen liefs; hieraus wurde mittelst eines Oelbades die Temperatur nach und nach gesteigert, wobei ich alle von Ekman angeführten Beobachtungen ebenfalls zu machen Gelegenheit hatte. — Die Masse wurde zuerst

*) Diese Annalen CXII, 155 ff.

unter Aufblähen teigig, dann immer leichtflüssiger, und gegen 160° fing ein gelbes Oel an überzugehen. Später zeigte sich ein geringer Anflug eines weifsen Sublimates *). Wenn dann die Temperatur, allmälig auf 230° gebracht, auf diesem Punkte einige Stunden constant erhalten worden war und das Oel nur noch höchst spärlich überging, wurde die Einwirkung, welche bei den Mengen von Hydrobenzamid, die ich ihr unterwarf, im Durchschnitte zwei Tage dauerte, als beendigt angesehen.

A. *Das von 160° an übergehende Oel.*

Dieses Oel ist ziemlich leichtflüssig und enthält noch viel freie Salzsäure, die beim Oeffnen der Gefäfse in dichten Nebeln entweicht. Zur Entfernung derselben und der krystallinischen Substanzen, welche nach Ekman in ihm enthalten sein mufsten, wurde zuerst geraume Zeit bei 100° trockene Kohlensäure durch dasselbe geleitet, und hierauf das Oel bei 180° im Kohlensäurestrome rectificirt. Ich erhielt in der That einen zur krystallinischen Masse erstarrenden Rückstand, doch reichte dessen Menge zur Untersuchung nicht hin. Da die Unmöglichkeit des vollständigen Ausschlusses allen Wassers die Anwesenheit von Bittermandelöl in dem Destillate erwarten liefs, wurde dasselbe mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf nochmals bei 170° im Kohlensäurestrome rectificirt. Das so gereinigte Oel versuchte ich nun durch fractionirte Destillation zu zerlegen, doch ging Alles zwischen 179 und 181° über, und die Temperatur stieg erst gegen

*) Dieses Sublimat wurde nicht von dem Uebrigen getrennt, da schon Ekman seine Identität mit dem bei 280° schmelzenden Lophin nachgewiesen hatte.

Ende der Operation unter Bräunung des Rückstandes. Zu erwähnen ist, dafs die Flüssigkeit schon vor dem Sieden langsam übergeht.

Ein Theil des zwischen 179 und 181° übergegangenen Destillats wurde der Analyse unterworfen und lieferte folgende Zahlen :

I. 0,5430 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,4352 Grm. Chlorsilber.

II. 0,2940 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt lieferten 0,7602 Grm. Kohlensäure und 0,1476 Grm. Wasser.

	Gefunden		als Differenz
	I.	II.	
C	—	70,51	—
H	—	5,58	—
Cl	19,83	—	—
N	—	—	4,08.

Berechnet man nun, wie diefs Ekman gethan, den aus der Differenz erhaltenen Stickstoff = 0,0120 Grm. auf Benzonitril, so erhält man 0,0882 Grm. Benzonitril = 30,03 pC., die

0,0120 Grm. Stickstoff,
0,0719 „ Kohlenstoff und
0,0043 „ Wasserstoff

enthalten; es bleibt daher für den Rückstand = 0,2058 Grm. :

	berechnet für Chlorbenzyl C_7H_7Cl	gefunden
C	66,4	65,80
H	5,5	5,87
Cl	28,1	28,33
	100,0	100,00,

ein Resultat, das die von Ekman ausgesprochene Ansicht, das Oel sei ein Gemisch von Benzonitril und Chlorbenzyl, nur bestärken konnte. Zu gleicher Zeit ging jedoch daraus hervor, dafs, im Fall diese Behauptung richtig war, die beiden Substanzen, je nach Umständen, in wechselnden Mengenverhältnissen entstehen. Zur Trennung des Chlorbenzyls vom Benzonitril schlug ich einen anderen als den von Ekman

angegebenen Weg ein. Cannizzaro's *) Angabe, dafs sich beim Behandeln von Chlorbenzyl mit weingeistigem Ammoniak im Wasserbade eine Basis von höherem Schmelzpunkte als das Toluidin bilde, schien mir die vollständigste Trennung der beiden Körper hoffen zu lassen. Ein Versuch im Kleinen lieferte in der That eine schön krystallisirte Verbindung, so dafs ich, hoffend, zu gleicher Zeit diese Substanz näher kennen zu lernen, die Hauptmenge des Destillats ebenfalls mit weingeistigem Ammoniak behandelte. Es genügt, das mit dem doppelten Volumen eines concentrirten weingeistigen Ammoniaks in eine Röhre eingeschlossene Oel während einer Viertelstunde der Temperatur von 100° auszusetzen. Der Röhreninhalt erstarrt fast vollständig zu einem Breie; die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus Salmiak, dem ziemlich viele perlmutterglänzende weifse Blättchen der nachher näher zu beschreibenden Basis beigemengt sind. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit Weingeist nachgewaschen, bis der Geruch nach Benzonitril verschwunden ist. Die abgelaufene Mutterlauge, welche das Benzonitril enthalten mufste, destillirte ich, um die Hauptmenge der Basis zu gewinnen, im Wasserbade ab. Das Benzonitril geht mit dem Weingeist schon bei dieser Temperatur über. Zu seiner Nachweisung behandelte ich das Destillat, dem noch etwas Ammoniak zugefügt wurde, anhaltend mit Schwefelwasserstoff, und erhielt in der That beim Eindampfen der mit diesem Gase gesättigten Lösung lange gelbe Nadeln von *Thiobenzamid*.

Der ausgeschiedene Salmiak wurde mit Aether ausgezogen, dieser Auszug mit dem Retortenrückstand vereinigt und einige Male mit Silberoxyd aufgekocht, da dieses das einzige Mittel ist, die Basis vollkommen chlorfrei zu erhalten. Die so behandelte

*) Diese Annalen LXXXVIII, 130.

Lösung befreite ich durch Schwefelwasserstoff von dem in Lösung gegangenen Silber.

Die gereinigte Basis stellt kleine, blendend weifse, perlmutterglänzende Blättchen dar, die unter dem Mikroscope als vier- und sechsseitige Tafeln erscheinen. Bei der freiwilligen Verdunstung ihrer Lösung erhält man die Substanz in ziemlich grofsen Säulen mit Endpyramiden. Sie schmilzt*) bei 90°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und löst sich in Weingeist und Aether ziemlich leicht. In Wasser ist sie in der Hitze nur äufserst wenig löslich.

Die Krystalle verloren weder über Schwefelsäure, noch bei 90° Wasser. Längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt, schienen sie sich zu zersetzen; die nachher erstarrte Masse setzte sich nach einigen Tagen zu rosettenförmigen Krystallaggregaten um.

Die Elementaranalyse ergab, dafs ich es hier mit *Tribenzylamin* $(C_7H_7)_3N$ zu thun hatte.

I. 0,1617 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle **) gaben 0,5205 Grm. Kohlensäure und 0,1140 Grm. Wasser.

II. 0,2069 Grm. lieferten, mit Natronkalk geglüht, Ammoniak, welches 0,008588 Grm. Stickstoff entsprach.

	berechnet für Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N$	gefunden I.	gefunden II.
C	87,80	87,78	—
H	7,30	7,79	—
N	4,90	—	4,15
	100,00.		

*) Sämmtliche in dieser Abhandlung vorkommenden Temperaturangaben sind *uncorrigirt*.

**) Die folgenden Elementaranalysen sind, wenn nicht das Gegentheil bemerkt wird, mit chromsaurem Blei, vorgelegtem Kupferoxyd und Kupfer, unter nachherigem Ueberleiten von Sauerstoff ausgeführt.

Die Platinchloridverbindung des salzsauren Tribenzylamins erhielt ich durch Vermischen der Lösung des Tribenzylamins in salzsäurehaltigem Weingeiste mit einer Platinchloridlösung. Dieses Salz scheidet sich, nachdem man Etwas eingedunstet hat, beim Erkalten in ziemlich dunklen, gelbbraunen Schüppchen ab, die unter dem Mikroscope keine bestimmte Form erkennen lassen. Sie verlieren weder über Schwefelsäure, noch bei 100° Wasser.

0,2505 Grm. derselben liefsen nach dem Glühen 0,0505 Grm. Platin zurück.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N, HCl, PtCl_2$	gefunden
Pt	19,9	20,15.

Nach diesen Resultaten scheint es nicht mehr zweifelhaft, dafs das Destillat aus Benzonitril und Chlorbenzyl besteht.

B. *Der Retortenrückstand.*

Die in der Retorte zurückbleibende Masse wurde beim Erkalten hart und glasig, von Farbe rothbraun; sie wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit käuflichem Weingeiste digerirt, wobei sie sich in eine rothbraune Lösung und in gelbe Flocken zerlegte, welche letzteren ich hier zuerst beschreiben will.

1) Bei gewöhnlicher Temperatur unlösliche Flocken. — Diese bei der Digestion mit Alkohol zurückbleibenden Flocken bildeten nach dem Trocknen ein leichtes gelbes Pulver, das sich auch in kochendem Weingeist ungemein schwer löste; ein Versuch, in Chloroform zu lösen, gelang besser, und defshalb wandte ich zur Reinigung ein Gemisch aus diesem letzteren und Weingeist an. Aus den Lösungen krystallisirten zuerst seideglänzende verfilzte Nadeln, während ich aus deren Mutterlauge einen Körper von grofser Löslichkeit gewann.

a. Die zuerst auskrystallisirten Nadeln waren nach dreimaligem Umkrystallisiren zur Analyse rein. Sie schmolzen bei 230° und verloren weder über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 110° Wasser.

Ihre Analyse lieferte folgende Resultate : 0,2045 Grm. gaben 0,1088 Grm. Wasser und 0,6422 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für Lophin $C_{21}H_{16}N_2$	gefunden
C	85,14	85,6
H	5,40	5,9
N	9,46	—
	100,00.	

Ich trug nach diesem Ergebnisse kein Bedenken, diesen Körper für identisch mit dem *Lophin* zu halten, das Ekman beim Auskochen des Retortenrückstands mit absolutem Alkohol zurückbehalten hat. Der Schmelzpunkt, den er in diesem Falle auf 205° angiebt, ist wahrscheinlicher Weise durch eine Beimengung des nachher zu beschreibenden Körpers herabgedrückt, den Ekman, da er durch Weingeist sich schwer von dem vorigen trennen läfst, übersehen hat, und der schon bei 170° schmilzt, obgleich er dieselbe Zusammensetzung hat. Aufserdem wurde meine Substanz beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol eben so wenig verändert, als die Ekman's.

b. Aus den Mutterlaugen des eben beschriebenen Lophins erhielt ich, wie schon beiläufig erwähnt, einen zweiten Körper, der in kochendem Weingeist ungemein löslich ist und aus demselben in dicht verfilzten, schwach glänzenden weifsen Nadeln anschiefst, die bei 170° schmelzen und beim Erkalten zur strahlig-krystallinischen Masse erstarren. Nach zweimaligem Umkrystallisiren waren sie ganz rein und wurden analysirt.

I. 0,1872 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5847 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2623 Grm. der ebenso getrockneten Nadeln gaben 0,1410 Grm. Wasser und 0,8152 Grm. Kohlensäure.

III. 0,7040 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Körpers verloren, längere Zeit auf 100° erhitzt, 0,0190 Grm. an Gewicht.

	Berechnet für Lophin $C_{21}H_{16}N_2$	gefunden I.	gefunden II.
C	85,14	85,15	84,79
H	5,40	—	5,90
N	9,46	—	—
	100,00.		

Für die Formel $C_{21}H_{16}N_2$ + aq. berechnen sich 2,93 pC. Wasser, während der Trockenverlust unter III. zu 2,66 pC. beobachtet wurde.

Dafs ich auch hier einen Körper *von der Zusammensetzung des Lophins* unter den Händen hätte, konnte nach den Resultaten der Elementaranalyse nicht bezweifelt werden; zur völligen Feststellung der Formel wurden jedoch das salzsaure Salz dieser Basis und dessen Platinchloridverbindung dargestellt und analysirt.

Das *salzsaure Salz* wird nach dem Auflösen der freien Basis in salzsäurehaltendem siedendem Weingeiste beim Erkalten in kleinen, blendend weifsen, verfilzten Nadeln erhalten, die sich unter dem Mikroscope als vierseitige rhombische Säulen mit Endpyramiden ausweisen. Sie sind in Weingeist ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 160°.

0,4513 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Fällen der weingeistigen Lösung mit salpetersaurem Silber 0,1924 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0473 Grm. Chlor.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$, HCl	gefunden
Cl	10,13	10,48.

Das *Platinsalz* $C_{21}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$ wird durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsäurehaltenden weingeistigen Lösung der Basis als gelber glänzender Niederschlag erhalten, der, wie die mikroscopische Betrachtung zeigt, aus treppen-

förmig über einander gelagerten sechsseitigen Tafeln besteht. Das Salz ist in Weingeist kaum löslich.

I. 0,8385 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei längerem Erhitzen auf 110° einen Trockenverlust von 0,0550 Grm.

II. 0,2310 Grm. des entwässerten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0441 Grm. Platin.

III. 0,2065 Grm. des entwässerten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0395 Grm. Platin.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$ + 4 aq.		gefunden I.
aq.	6,74	6,48.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$		gefunden II.	gefunden III.
Pt	19,7	19,09	19,12.

Die Differenz von 0,6 pC., welche beide Platinbestimmungen von dem berechneten Gehalte anzeigen, darf kaum Wunder nehmen, da auch Ekman bei der Analyse der entsprechenden Lophinverbindungen einen Mangel an Platin beobachtete, der bis auf 2,0 pC. stieg.

Bei einer zweiten Darstellung der Platinverbindung dieses Lophins erhielt ich, während doch derselbe Weg wie bei der ersten Bereitung eingeschlagen wurde, ein gelbes Pulver, das in dem Wassergehalte von dem eben beschriebenen abwich, und dessen Krystallform nicht deutlich erkennbar war.

I. 0,7200 Grm. dieses Salzes verloren beim Erhitzen auf 110° 0,0570 Grm. an Gewicht.

II. 0,2060 Grm. der so getrockneten Krystalle hinterliefsen beim Glühen 0,0375 Grm. Platin.

III. 0,4510 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1530 Grm. Wasser und 0,8320 Grm. Kohlensäure.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$ + 5 aq.		gefunden I.
aq.	8,4	7,9.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$		gefunden II.	III.
C	50,15	—	50,30
H	3,38	—	3,76
N	—	—	—
Pt	19,70	18,2	—
Cl	—	—	—

Diese in Weingeist so leicht lösliche Basis besitzt demnach die Zusammensetzung des *Lophins*, enthält aber aufserdem Krystallwasser.

2) **Rothbraune Lösung des Retortenrückstandes.** — Dieser Auszug wurde im Wasserbade zu geringer Syrupconsistenz eingedampft; es krystallisirten beim Erkalten warzige, ziemlich harte Aggregate (a) aus, die abgeprefst und umkrystallisirt wurden. Die von dieser zweiten Krystallisation herrührende Mutterlauge (b) und diejenige, aus welcher (a) zuerst erhalten war, die ich mit (c) bezeichnen will, wurden gesondert aufbewahrt, und es folgt die Beschreibung ihrer weiteren Untersuchung unter den beigefügten Buchstaben.

(a). *Die zuerst erhaltenen, umkrystallisirten Aggregate* wurden, zur Entfernung der Salzsäure, in weingeistiger Lösung mit Kali behandelt, wobei ich weifsgelbe Flocken erhielt, die aus siedendem Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt wurden. Nach der zweiten Krystallisation stellten sie glänzend weifse verfilzte Nadeln dar, die bei 270° schmelzen. Die äufseren Eigenschaften und die Elementaranalyse liefsen schliefsen, dafs dieser Körper mit dem von Ekman unter A. beschriebenen *Lophin* identisch sei; er wurde daher nicht weiter untersucht. Die Differenz der Schmelzpunkte um 9°,0 mag darin ihre Erklärung finden, dafs ich zu dieser Bestimmung die genauere Methode des Erhitzens im feinen Röhrchen mittelst eines Oelbades anwandte.

0,2490 Grm. dieser Basis lieferten 0,1305 Grm. Wasser und 0,7729 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für Lophin $C_{21}H_{16}N_2$	gefunden
C	85,14	84,66
H	5,40	5,80
N	9,46	—
	100,00.	

(b). Die *Mutterlauge*, welche beim *ersten Umkrystallisiren* des eben beschriebenen Lophins erhalten war, wurde ebenfalls mit Kali behandelt, wobei sich ein braunes, in der Kälte erstarrendes Oel abschied. Diese amorphe Masse wurde zerrieben, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser gewaschen und nun Behufs der Krystallisation in Weingeist gelöst. Hierbei blieb ein schwer löslicher Rückstand, der sich als identisch mit der vorigen Basis erwies. Um die letzten Spuren davon zu entfernen, wurde die Substanz nochmals in das salzsaure Salz übergeführt und wieder mit Kali zerlegt. Es blieb auch jetzt wieder Lophin bei der Lösung zurück. Das gereinigte Oel wurde nun wieder mit salzsäurehaltendem Weigeiste aufgenommen, und ich erhielt krystallinische Krusten, die ich durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigte. Hierauf wurden sie in siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, aufgenommen, und diese Lösung noch siedend mit Ammoniak gefällt. Die freie Basis schied sich in schönen perlmutterglänzenden Krusten und Flittern ab, die mit Wasser gewaschen und getrocknet bei 90° schmolzen.

Die Elementaranalysen ergaben 82,09 pC. und 81,97 pC. Kohlenstoff, 6,3 pC. Wasserstoff und 8,5 pC. Stickstoff. Die Formel des Amarins erfordert zwar 84,86 pC. Kohlenstoff, doch habe ich später die Erfahrung gemacht, dafs fast alle von mir bei dieser Untersuchung erhaltenen Körper bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Schiffchen *nie* ihren voll-

ständigen Kohlenstoffgehalt erkennen liefsen, und die Differenz, die ich z. B. bei einer Verbrennung von Lophin unter den angeführten Umständen beobachtete, belief sich sogar auf 3,0 pC. Ich trage daher kein Bedenken, diesen Körper für *Amarin* zu halten, vorzüglich da sich von vorn herein unter den Umständen, denen das Hydrobenzamid ausgesetzt wurde, eine Bildung von Amarin voraussehen liefs. Die Retorten, in denen das Hydrobenzamid der Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffs ausgesetzt wurde, waren nicht abgekühlt, und so durfte man annehmen, dafs die durch die Reaction bedingte nicht unbedeutende Steigerung der Temperatur einen Theil des noch nicht mit Salzsäure gesättigten Hydrobenzamids in Amarin überführen würde. Leider stand mir zur Feststellung dieser Behauptung durch eine Verbrennung mit chromsaurem Blei keine Substanz mehr zu Gebote. Jedenfalls spricht der Schmelzpunkt und das Aussehen der Basis, welches dem des auf demselben Wege erhaltenen Amarins vollständig gleich war, sehr dafür.

(c). Die *Mutterlauge*, aus welcher (a) und (b) erhalten wurden, wurde auch mit Kali behandelt, wobei sich an der Oberfläche ein braunes Oel und in der Flüssigkeit weifsgelbe Flöckchen, letztere in so geringer Menge ausschieden, dafs eine Analyse nicht möglich war. Ihrer Schwerlöslichkeit nach bestanden sie aus Lophin. Das Oel, welches in der Kälte erstarrte, wurde mit Wasser zur Entfernung des Kali's ausgekocht, und aus diesem Auszuge beim Eindampfen eine geringe Menge körniger Krystalle erhalten, deren Beschreibung weiter unten folgen wird.

Das ausgekochte Oel wurde beim Erkalten fest, liefs sich jedoch aus Weingeist nicht krystallinisch erhalten; es wurde daher in siedender weingeistiger Lösung mit einer ebenfalls siedenden weingeistigen Lösung von Oxalsäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle (1)

aus, von denen aus der eingeengten Mutterlauge noch eine weitere Portion gewonnen wurde. Nach ihrer völligen Ausscheidung behandelte ich die nun keine krystallinischen Producte mehr liefernde Mutterlauge mit Kalk, Behufs Entfernung der Oxalsäure. Das Ergebnifs dieser Behandlung folgt unmittelbar nach der Beschreibung der erwähnten oxalsauren Verbindung.

(1). Das aus der Mutterlauge (c) erhaltene *oxalsaure Salz* erschien nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, in dem es sich leicht löste, als blendend weifse Blättchen von Perlmutterglanz, die sich unter dem Mikroscope als vierseitige Säulen mit zwei Endpyramiden darstellten. Das Salz schmolz bei 240°, gerieth bei dieser Temperatur ins Sieden, und erstarrte beim Erkalten krystallinisch; es verlor bei 110° eben so wenig Wasser, als über Schwefelsäure. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I. 0,2295 Grm., mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,1165 Grm. Wasser und 0,5964 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2545 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,1353 Grm. Wasser und 0,6589 Grm. Kohlensäure.

III. 0,1932 Grm. gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,1105 Grm. Wasser und 0,4993 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,2009 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0996 Grm. Wasser und 0,5215 Grm. Kohlensäure.

V. 0,1922 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, Ammoniak, das 0,01431 Grm. Stickstoff entsprach.

VI. 0,3700 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, Ammoniak, welches 0,02557 Grm. Stickstoff entsprach.

VII. 0,7500 Grm., in weingeistiger Lösung mit Chlorcalcium versetzt, lieferten 0,1870 Grm. kohlensaures Calcium, entsprechend 22,4 pC. Oxalsäure.

VIII. 0,3354 Grm. lieferten, ebenfalls in weingeistiger Lösung mit Chlorcalcium gefällt, nach der Ueberführung des oxalsauren Calciums in schwefelsaures, 0,1115 Grm. dieses letzteren Salzes, entsprechend 0,0788 Grm. Oxalsäure.

berechnet für $C_{21}H_{20}N_2, C_2H_2O_4$		gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	70,7	70,89	70,61	70,44	70,79	—	—
H	5,6	5,64	5,90	5,72	5,505	—	—
N	7,1	—	—	—	—	7,44	6,97
O	16,6	—	—	—	—	—	—
	100,0.						

berechnet für $C_{21}H_{20}N_2, C_2H_2O_4$		gefunden	
		VII.	VIII.
$C_2H_2O_4$	23,07	22,4	22,0.

Diesen Zahlen zur Folge glaubte ich es mit der von Ekman erwähnten Basis $C_{21}H_{20}N_2$ zu thun zu haben, und um Gewifsheit hierüber zu erlangen wurde die freie Basis aus der noch vorhandenen Menge des oxalsauren Salzes mit Kali abgeschieden; ich erhielt sie auf diese Weise als breiige Masse, die in der Kälte zu einem harten stark glänzenden Körper erstarrte. Unter dem Mikroscope liefs sich keine Krystallform erkennen. Der Umstand jedoch, dafs diese Basis schon bei 100° schmolz, ergab, dafs sie keineswegs mit der von Ekman aufgestellten Basis $C_{21}H_{20}N_2$ identisch sei; zur weiteren Feststellung ihrer Formel wurde sie in salzsäurehaltendem Weingeist aufgenommen, und diese Lösung mit Platinchlorid versetzt, wobei sich ein gelbes Krystallpulver ausschied. Die so erhaltene

Platinverbindung der neuen Basis $C_{21}H_{20}N_2$ bestand aus glänzenden, mikroscopischen, klinorhombischen Prismen, die in Weingeist kaum löslich waren. Ihre Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,4725 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0856 Grm. Platin.

II. 0,2425 Grm. der eben so getrockneten Verbindung hinterliefsen beim Glühen 0,0435 Grm. Platin.

III. 0,6112 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,0397 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$, HCl, $PtCl_2$ + 4 aq.		Gefunden		
		I.	II.	III
Pt	18,24	18,1	18,76	—
aq.	6,63	—	—	6,49.

Die Vergleichung der im Ueberstehenden gegebenen Zahlen mit denen, welche die entsprechenden Amarinverbindungen liefern, und der Schmelzpunkt der Basis könnten darauf führen, dafs ich *hier* das oben unter 2 (b) vermuthete Amarin in den Händen gehabt habe. Der Umstand jedoch, dafs ich ein Platinsalz mit Wassergehalt erhielt, während ich doch dieselben Bedingungen hervorrief, unter denen die wasserfreie Platinchloridverbindung des salzsauren Amarins entsteht, bestimmte mich, der aufgestellten Formel $C_{21}H_{20}N_2$ vor der des Amarins $C_{21}H_{18}N_2$ den Vorzug zu geben. Das spätere Auffinden einer Basis von derselben Zusammensetzung mit *höherem* Schmelzpunkt konnte mich nicht zu einer Aenderung der Formel veranlassen, da es eine Eigenthümlichkeit der dieser Gruppe angehörenden Basen zu sein scheint, in Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt aufzutreten.

(2). Die *Mutterlauge*, aus welcher das oxalsaure Salz der bei 100° schmelzenden Basis $C_{21}H_{20}N_2$ gewonnen war, wurde, wie schon angedeutet, durch Kalk von der Oxalsäure befreit, wobei sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein braunes Oel ausschied, das beim Erkalten fest wurde; dasselbe wurde in Weingeist aufgenommen und aus seiner Lösung krystallisirte zuerst ein Körper in feinen Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist ganz weifs erhalten wurden und deren Analyse zeigte, dafs in ihnen erst die schon erwähnte Ekman'sche Basis $C_{21}H_{20}N_2$ wiedergefunden worden sei. Nur in ihrem Schmelzpunkte, der bei 190° liegt, während Ekman ihn auf 200° angiebt, findet eine Differenz statt, die jedoch wohl aus demselben Grunde wie die beim Lophin beobachtete abzuleiten ist, nämlich aus der genaueren

Methode der Schmelzpunktsbestimmungen. — Die Basis ist in Alkohol leicht löslich, und verliert über Schwefelsäure und bei 110^0 kein Wasser.

I. 0,2230 Grm. derselben gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,6860 Grm. Kohlensäure und 0,1275 Grm. Wasser.

II. 0,3779 Grm. der Basis, mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 1,1740 Grm. Kohlensäure und 0,2215 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	84,00	83,49	84,36
H	6,60	6,35	6,50
N	9,34	—	—
	100,00.		

Zur Feststellung der Formel wurde, durch Vermischen der Lösung dieser Basis in salzsäurehaltendem Weingeiste mit Platinchlorid, die

Platinverbindung $C_{21}H_{20}N_2$, HCl, $PtCl_2$ dargestellt; ich erhielt hierbei ein ziemlich grofskörniges gelbes Pulver, das deutliche Krystallform nicht erkennen liefs.

0,2000 Grm. dieses Salzes verloren weder über Schwefelsäure noch bei 110^0 Wasser; sie hinterliefsen beim Glühen 0,0377 Grm. Platin.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$, HCl, $PtCl_2$		Gefunden
Pt	19,3	18,805.

(3). Die nun noch übrigbleibende *Mutterlauge der vorigen Verbindung* lieferte beim Eindampfen ein nicht erstarrendes Oel. Die ganze Masse desselben in eine krystallinische Verbindung überzuführen ist mir durch keines der vielen in Anwendung gebrachten Mittel gelungen. Als seine Lösung in verdünntem, mit Salzsäure versetztem Weingeist durch Ammoniak unvollständig neutralisirt wurde, schied sich wieder das vorige Oel ab; aus der Mutterlauge jedoch erhielt ich sehr wenig eines salzsauren Salzes, das die von Ekman er-

wähnte Basis $G_{14}H_{12}N_2$ enthielt. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; es enthielt kein Wasser, schmolz bei 220⁰ und war im Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Aus der heifsen wässerigen Lösung erhielt ich es beim Erkalten in grofsen sechsseitigen Tafeln, deren mittlere Kanten so abgerundet waren, dafs die Krystalle die Gestalt kleiner Schleifsteine darboten.

I. 0,3785 Grm. der Verbindung lieferten mit salpetersaurem Silber versetzt 0,2115 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0521 Grm. Chlor.

II. 0,1395 Grm. lieferten 0,0810 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0203 Grm. Chlor.

III. 0,5275 Grm. gaben 1,3285 Grm. Kohlensäure. Die Wasserstoffbestimmung ging leider durch einen Zufall verloren.

Berechnet für $G_{14}H_{12}N_2$, HCl		gefunden		
		I.	II.	III.
G	68,71	—	—	68,6
H	5,32	—	—	—
N	11,45	—	—	—
Cl	14,52	13,72	14,5	—
	100,00.			

Zu bemerken ist noch, dafs ich bei der freiwilligen Verdunstung einer weingeistigen Lösung dieses Salzes grofse sechsseitige Tafeln erhielt, die an der Luft verwitterten. Die geringe Menge gestattete mir jedoch nicht, eine Wasserbestimmung auszuführen.

Das bei der Darstellung dieses Salzes mit Ammoniak ausgefällte Oel war durch kein Mittel zur Krystallisation zu bringen. Selbst nach wochenlangem Stehen bewahrte es seine Syrupconsistenz und wurde daher nicht weiter untersucht.

(4). *Der wässerige Auszug* des mit Kali aus 2 (c.) abgeschiedenen Oeles lieferte beim Eindampfen grofse rosettenförmig gruppirte Tafeln, die keine bestimmte Form zeigten und bei 120⁰ schmolzen. Die Analyse ergab, dafs sie aus

Benzamid bestanden. Dieser Körper gehört streng genommen nicht hierher, sondern ist durch zufällig anwesendes Wasser entstanden.

I. 0,2879 Grm. gaben 0,1570 Grm. Wasser und 0,7304 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2149 Grm., mit Natronkalk geglüht, gaben Ammoniak, das 0,02385 Grm. Stickstoff entsprach.

III. 0,2954 Grm., mit Natronkalk geglüht, gaben Ammoniak, das 0,03149 Grm. Stickstoff entsprach.

Berechnet für Benzamid C_7H_7ON		gefunden		
		I.	II.	III.
C	69,4	69,15	—	—
H	5,8	6,04	—	—
N	11,6	—	11,1	10,7
O	13,2	—	—	—
	100,0.			

Anschliefsend an die vorstehende Untersuchung, welche schon im März vorigen Jahres beendet war und als Inauguraldissertation veröffentlicht wurde, habe ich neuerdings einige Versuche angestellt, welche bezweckten, über die Constitution des Lophins einige Aufklärung zu verschaffen. Schon Göfsmann und Atkinson *) haben über die bei der Behandlung von Lophin mit Jodäthyl von ihnen beobachteten Resultate referirt; sie gaben an, das Jodäthyl werde theilweise in Alkohol und Jodwasserstoffsäure zerlegt, wobei das vorhandene Lophin natürlich in das jodwasserstoffsaure Salz übergeführt wurde, während doch noch freie Jodwasserstoffsäure blieb. Die Wiederholung dieser Versuche schien mir nicht unfruchtbar, und der Verlauf wird zeigen, wie sehr in der That meine Resultate von denen Göfsmann's und Atkinson's abweichen.

---

*) Diese Annalen XCVII, 283.

Lophin, welches aus Hydrobenzamid durch trockene Destillation erhalten war und bei 270° schmolz, behandelte ich bei der Temperatur des Wasserbades mit überschüssigem Jodäthyl. Nach 60stündiger Digestion wurden die erkalteten Röhren geöffnet; sie zeigten keine abnormen Druckverhältnisse.

Bei 100° war der ganze Röhreninhalt gelöst, doch krystallisirten beim Erkalten sternförmig gruppirte Nadeln aus; sie wurden, von der Lösung getrennt, mit Kali behandelt, wobei ich unverändertes Lophin (Schmelzpunkt 270°) und Jodkalium erhielt. Die Nadeln bestanden demnach aus jodwasserstoffsaurem Lophin; aufserdem fanden sich in der alkalischen Lauge geringe Mengen einer in Wasser löslichen Substanz, die bis 235° schmolz.

Die in den Röhren enthaltene Lösung, welche blaues Lackmuspapier röthete, wurde nach Entfernung des Jodäthyls ebenfalls mit Kali behandelt und lieferte nebst Spuren von Lophin dieselbe in Wasser lösliche Substanz und geringe Mengen eines in Wasser nicht, in Weingeist leicht löslichen Körpers, der beim Umkrystallisiren in weifsen körnigen Krystallen erhalten wurde. Diese Körper schmolzen bei 125°; ihre Analyse führte zu den Zahlen Ꞓ = 83,2 pC.; H = 6,28 pC.; N = 5,52 pC., doch reichte ihre Menge nicht zur genaueren Untersuchung zu.

Das Hauptproduct der Reaction, die in Wasser lösliche Substanz, bestand aus blendend weifsen, bei 234° schmelzenden, mikroscopischen Tafeln, deren Form nicht deutlich ausgeprägt war. Sie sind in Wasser und in Weingeist löslich, und diese Lösungen liefsen mit salpetersaurem Silber kein Jod erkennen. Dagegen erhielt ich bei der Behandlung mit Silberoxyd die freie, leider nicht krystallisirende Basis.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Jodverbindung gab folgende Zahlen:

I. 0,1710 Grm. lieferten 0,3935 Grm. Kohlensäure und 0,0945 Grm. Wasser.

II. 0,1680 Grm. lieferten 0,3845 Grm. Kohlensäure und 0,0867 Grm. Wasser.

III. 0,1540 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak, das 0,007748 Grm. Stickstoff entsprach.

Berechnet für Biäthyllophiniumjodür $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$, J		gefunden			
		I.	II.	III.	als Diff.
C	62,4	62,2	62,4	—	—
H	5,4	5,6	5,7	—	—
N	5,8	—	—	5,03	—
J	26,4	—	—	—	26,8
	100,0.				

Diese Resultate und die Eigenschaft der Substanz, erst bei der Behandlung mit Silberoxyd ihr Jod abzugeben, liefsen mich schliefsen, dafs ich es mit der Jodverbindung einer Ammoniumbasis zu thun habe, in der 2 Wasserstoff durch 2 Aethyl, die übrigen 6 durch den Kohlenstoff und Wasserstoff des Lophins vertreten seien. Zur Bestätigung der Formel $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$, J versuchte ich das Goldsalz darzustellen. Beim Zusatz von Goldchlorid zu der weingeistigen Lösung der Substanz erhielt ich unter Abscheidung eines grünlichen Krystallpulvers (Jodgold?), welches abfiltrirt wurde, mikroscopische Nadeln von citrongelber Farbe, deren Goldbestimmung folgende Resultate gab :

I. 0,2420 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0670 Grm. Gold.
II. 0,0980 „ „ „ „ 0,0275 „ „

Diese Zahlen stimmen mit den durch die Formel des Biäthyllophiniumchlorür - Goldchlorids bedingten gut überein.

Berechnet für $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2Cl$, $AuCl_3$		gefunden	
		I.	II.
Au	28,4	27,7	28,0

und es wäre hiernach unter Zersetzung von Goldchlorid das Jodür des Biäthyllophiniums in das Chlorür übergegangen.

Vergeblich habe ich versucht, die durch Silberoxyd abgeschiedene Basis mit Salzsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure in gut krystallisirende Verbindungen überzuführen, wogegen es mir gelang, durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der salzsäurehaltenden Lösung der Basis das salpetersaure Salz zu erhalten. Dasselbe stellt rosettenförmige, fettglänzende Aggregate dar, die bei 190° schmelzen.

0,2740 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,7315 Grm. Kohlensäure und 0,1570 Wasser.

Berechnet für $\Theta_{21}H_{16}(\Theta_2H_5)_2N_2$, $HN\Theta_3$		gefunden
Θ	71,9	72,8
H	6,4	6,8.

Die von Göſsmann und Atkinson ausgesprochene Ansicht, das Lophin sei eine Ammoniumbasis, würde durch diese Versuche widerlegt sein, wenn nicht die bloſse Betrachtung der von ihnen aufgestellten Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_{14}H_5 \\ C_{14}H_5 \\ H_2N \end{matrix}\right\} N = C_{42}H_{17}N_2$$

an und für sich schon ihre Unmöglichkeit zeigte. Ich halte nach meinen Versuchen das aus Hydrobenzamid durch trockene Destillation erhaltene Lophin für eine Nitrilbasis; doch bleibt späterer Untersuchung, zu der mir leider Gelegenheit mangelt, überlassen zu entscheiden, welche Radicale in dieser Nitrilbasis enthalten seien.

Greifswald, im Januar 1862.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours.*

(Schlufs der S. 221 abgebrochenen Abhandlung.)

Einwirkung des Jodäthyls und Jodmethyls auf die Verbindungen des Phosphors mit Metallen *).

Die so bestimmt hervortretenden Analogieen, welche für Arsen und Phosphor wahrgenommen werden, leiteten natürlich zu der Vermuthung, dafs die Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf die Verbindungen des Phosphors mit Metallen Resultate ergeben möge, welche den im vorhergehenden Theil dieser Abhandlung dargelegten vergleichbar seien. Meine Versuche haben diese Vermuthung vollständig bestätigt.

Giefst man Jodäthyl oder Jodmethyl auf Phosphorkalium oder Phosphornatrium, so erfolgt bald eine so lebhafte Einwirkung, dafs, wenn man nicht die Vorsicht brauchte, in einer Atmosphäre von indifferentem Gas (Kohlensäure z. B.) zu operiren, die sich bildenden Producte zur Entzündung kommen und die Operation zu einer gefährlichen machen würden.

Bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodmethyl und Phosphorkalium oder Phosphornatrium bilden sich wenigstens drei Producte, und zwar zwei flüssige, deren eines — das flüchtigere, sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht von selbst entzündende — die Eigenschaften und die

---

*) Vorgängige Mittheilungen über einige Resultate dieser Untersuchungen wurden in diese Annalen CXII, 231 aufgenommen.
D. R.

Zusammensetzung des Trimethylphosphins besitzt, während das andere — weniger farblose, weniger flüchtige, sich an der Luft von selbst entzündende — die dem Kakodyl entsprechende Verbindung in der Phosphor-Reihe ist. Die feste und krystallisirbare Substanz, welche sich, namentlich bei Anwendung von überschüssigem Jodmethyl, in ziemlich beträchtlicher Menge bildet, ist Nichts Anderes als Jod-Phosphomethylium.

Da die Darstellung der Verbindungen des Phosphors mit Kalium und Natrium durch directe Vereinigung dieser Substanzen etwas gefährlich ist, namentlich wenn man mit gröfseren Mengen operirt, so mufsten wir, Hofmann und ich, bei unseren Untersuchungen über die Phosphorbasen sicherere und weniger gefährliche Bereitungsweisen aufsuchen, als die auf der gegenseitigen Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl und Phosphorkalium oder Phosphornatrium beruhenden sind. Wir untersuchten damals die so einfache Einwirkung des Dreifach-Chlorphosphors auf Zinkmethyl oder Zinkäthyl, eine mannichfacher Anwendungen fähige Einwirkung, welche durch einfache Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft die Aethyl- und Methylverbindungen einer grofsen Zahl unzerlegbarer Substanzen zu erhalten gestattet, welche Verbindungen jedesmal dann, wenn sie nicht dem Sättigungsverhältnifs gemäfs zusammengesetzt sind, sich wie wahre zusammengesetzte Radicale verhalten.

Da die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen jetzt, Dank den neueren Untersuchungen Vigier's, sich sehr leicht, ohne Gefahr und im Zustande feiner Zertheilung (was sie für solche Einwirkungen sehr geeignet macht) erhalten lassen, so glaubte ich meine früheren Versuche zum Zweck ihrer Bestätigung und Vervollständigung wieder aufnehmen zu müssen.

Nach Vigier läfst sich das Phosphornatrium in Form eines feinen schwarzen Pulvers in folgender Weise darstellen. Man bringt Phosphorstücke in gut entwässertes Steinöl oder Benzol, und erwärmt gelinde; dann setzt man allmälig Natriumkügelchen zu, und zerdrückt die feste Substanz mittelst eines geeignet geformten Spatels. Der Kohlenwasserstoff wird dann abgegossen und durch Schwefelkohlenstoff ersetzt, welcher den überschüssig angewendeten (freien) Phosphor auflöst, dessen letzte Spuren man mittelst wiederholten Waschens beseitigt. Man trocknet dann das Pulver im Wasserbad in einem Strom von Wasserstoffgas, bis der Schwefelkohlenstoff vollständig ausgetrieben ist. Nach so geschehener Reinigung des schwarzen Pulvers versieht man die es enthaltende Retorte mit einer zweifach tubulirten Vorlage, und nachdem man den ganzen Apparat mit Wasserstoff- oder Kohlensäuregas gefüllt hat, läfst man das Jodäthyl tropfenweise mit dem Phosphornatrium in Berührung treten, so dafs dieses vollständig davon benetzt wird. Bald erhitzt sich das Gemische, und bei der Destillation geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die sich in Berührung mit der Luft von selbst entzündet und durch fractionirte Destillation in mehrere Substanzen zerlegen läfst. Da ich aus den Eigenschaften dieser Körper ihre vollständige Identität mit den vor einigen Jahren von Hofmann und mir untersuchten erkannte, so glaubte ich nicht die Analyse derselben ausführen zu müssen. Ich habe im Gegentheil alle meine Aufmerksamkeit der Einwirkung des Jodäthyls und Jodmethyls auf die Verbindungen des Phosphors mit schweren Metallen zugewendet.

Krystallinisches Phosphorzink, von Vigier dargestellt, wurde zusammen mit Jodäthyl in Röhren von grünem Glas eingeschmolzen, die dann 24 Stunden lang im Oelbad auf 170 bis 180° erhitzt wurden. Nach dem vollständigen Erkalten der Röhren wurden die Spitzen derselben abgebrochen;

es strömte hierbei eine geringe Menge Gas aus. Die Röhren enthielten nun eine zähe Substanz, über welcher eine dünne Schichte einer farblosen durchsichtigen, sehr flüchtigen Flüssigkeit stand. Durch Erschöpfen des Inhalts der Röhren mit siedendem Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung im Sandbad wurde eine gelbliche gummiartige Masse erhalten, welche kein Anzeichen von Krystallisation erkennen liefs. Diese Masse löst sich in verdünntem Alkohol zu einer amberfarbigen Flüssigkeit, welche bei freiwilligem Verdunsten unter einer Glasglocke über Schwefelsäure schöne gelbliche Krystalle giebt, die mit den durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Arsenzink erhaltenen isomorph sind. Auch ihre Zusammensetzung ist eine analoge; sie entspricht, wie die folgenden Zahlen ergeben, der Formel $P(C_4H_5)_4J, ZnJ$:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	21,75	C_{16}	96	22,12
Wasserstoff	4,75	H_{20}	20	4,61
Phosphor	—	P	31	7,14
Zink	—	Zn	33	7,61
Jod	58,69	J_2	254	58,52
			434	100,00.

Werden die eben beschriebenen Krystalle mit siedender concentrirter Kalilauge behandelt, so scheidet sich ein schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel aus, welches eine gewisse Menge Kali mit sich niederreifst. Um dieses zu beseitigen, pulvert man die Substanz und läfst sie dann während einiger Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, damit das ihr beigemischte Kali vollständig zu kohlensaurem Salz umgewandelt werde. Bei nachherigem Behandeln mit wasserfreiem Alkohol bleibt das kohlensaure Kali ungelöst; bei dem Verdampfen der filtrirten alkoholischen Lösung bilden sich schöne farblose Prismen, welche nach Ausweis der folgenden analytischen Bestimmungen Jod-Phosphäthylium $P(C_4H_5)_4J$, sind :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	34,91	C_{16}	96	35,04
Wasserstoff	7,46	H_{20}	20	7,29
Phosphor	—	P	31	11,31
Jod	46,26	J	127	46,36
			274	100,00.

Wird die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich das Jod-Phosphäthylium ausgeschieden hat, mit Salzsäure neutralisirt und die Flüssigkeit nun mit kohlensaurem Natron gefällt, so scheiden sich gallertartige weifse Flocken von wasserhaltigem kohlensaurem Zinkoxyd aus. Die Krystalle, deren Bildung bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphorzink eben besprochen wurde, sind somit eine Verbindung von Jodzink und Jod-Phosphäthylium, in welcher das letztere eine ähnliche Rolle, wie Jodkalium z. B., spielt.

Wenn man, nach dem Erschöpfen des in den Röhren enthaltenen Rohproducts mittelst Alkohol, die Flüssigkeit im Sandbad bis zu Syrupconsistenz eindampft und dann diese Masse über Aetzkalistücke destillirt, so geht eine ganz eigenthümlich riechende ölige Substanz über, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Triäthylphosphins zeigt; auf Zusatz von Jodäthyl zeigt diese ölige Substanz Temperaturerhöhung, und bald darauf erstarrt sie. Wird die so erhaltene feste Masse mit Alkohol behandelt und die Lösung verdampfen gelassen, so scheiden sich schöne Krystalle von Jod-Phosphäthylium aus (in diesen wurden 46,19 pC. J gefunden, die theoretische Menge ist 46,36 pC. J).

Wenn man die im Vorstehenden besprochene Flüssigkeit, anstatt sie zur Trockne einzudampfen, um den festen Rückstand der Destillation zu unterwerfen, in einem erwärmten Trockenraum verweilen läfst, so erhält man aufser der als Hauptproduct der Einwirkung sich bildenden Substanz, deren Zusammensetzung ich oben kennen lehrte, eine zweite in

schönen Tafeln krystallisirende Verbindung, die manchmal nur in sehr geringer Menge auftritt und welche man gleichfalls als aus zwei Jodverbindungen zusammengesetzt betrachten kann, nämlich aus 1 Aeq. Jodzink und 1 Aeq. jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin. Die von mir bei der Analyse der letzteren krystallinischen Verbindung gefundenen Zahlen entsprechen nämlich der Formel $P(C_4H_5)_3HJ, ZnJ$:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	17,48	C_{12}	72	17,73
Wasserstoff	4,07	H_{16}	16	3,94
Phosphor	—	P	31	7,63
Zink	—	Zn	33	8,13
Jod	62,39	J_2	254	62,57
			406	100,00.

Bei der wechselseitigen Einwirkung von Jodäthyl und Phosphorzink bilden sich somit bestimmte Verbindungen aus Jodzink und solchen Phosphorverbindungen, die der Atomgruppirung PX_5 angehören, und da bei der Destillation dieser Verbindungen mit Aetzkalistücken eine Spaltung eintritt, welche Triäthylphosphin entstehen läfst, so folgt hieraus, dafs man die letztere Substanz leicht durch die Destillation des rohen Productes der Einwirkung darstellen könnte, ohne dafs die vorgängige Bereitung von Zinkäthyl nöthig wäre. Obgleich nun dieses Verfahren ganz bequem ist und sich zur Darstellung kleiner Mengen der Phosphorbase vollkommen gut eignet, wird es doch für die Darstellung beträchtlicherer Quantitäten vorzuziehen sein, nach dem von Hofmann und mir angegebenen Verfahren zu arbeiten. Es genügt hierfür, die Lösung von Zinkäthyl in Aether zu bereiten, welche man so bequem in der Art erhält, dafs man in kleine Stücke zerschnittene dünne Zinkblättchen auf eine Mischung von wasserfreiem Aether und Jodäthyl in zugeschmolzenen Glasröhren einwirken läfst, und die Dämpfe des Dreifach-Chlorphosphors

zu dieser Flüssigkeit, in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases, zutreten zu lassen.

Die Bildung der im Vorstehenden beschriebenen Producte läfst sich leicht nach folgenden Gleichungen erklären :

$$4\,C_4H_5J + PZn_3 = P(C_4H_5)_4J,\ ZnJ + 2\,ZnJ;$$
$$4\,C_4H_5J + PZn_3 = P(C_4H_5)_3HJ, ZnJ + 2\,ZnJ + C_4H_4.$$

Das Phosphorcadmium verhält sich zu Jodäthyl in derselben Weise, wie das Jodzink. Durch Behandlung des Einwirkungsproductes mit Alkohol erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle ausscheiden, die man durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren reinigt. Werden diese Krystalle mit concentrirter Aetzkalilösung behandelt, so scheidet sich eine ölige, zu einer krystallinischen Masse erstarrende Substanz aus, welche alle Eigenschaften des Jod-Phosphäthyliums hat. Die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit läfst einen Rückstand, welcher bei der Destillation über Aetzkalistücke Triäthylphosphin giebt.

Diese Versuche zeigen deutlichst, dafs das Jodäthyl sich gegen Phosphormetalle in derselben Weise wie gegen Arsenmetalle verhält, welches Ergebnifs sich bei Berücksichtigung der engen Analogieen zwischen Phosphor und Arsen leicht voraussehen liefs.

Das Jodmethyl giebt bei der Einwirkung auf Phosphormetalle ganz ähnliche Resultate, wie die eben beschriebenen sind. Es bilden sich auch wieder Doppelverbindungen, in welchen das Jod-Phosphomethylium als basisches Jodmetall fungirt und aus denen man es leicht mittelst concentrirter alkalischer Laugen, in welchen es unlöslich ist, abscheiden kann. Bei der Destillation über Aetzkalistücke zersetzen sich diese Doppelverbindungen und geben eine sehr flüchtige, gegen 40° siedende Flüssigkeit von durchdringendem, äufserst haftendem Geruch; diese Flüssigkeit ist Trimethylphosphin.

Die im Vorstehenden beschriebenen Resultate knüpfen den Phosphor und das Arsen mit einem Bande mehr zusammen, welche beiden Elemente in ihrem chemischen Verhalten den vollständigsten Parallelismus zeigen.

Ich habe mich damit begnügt, festzustellen, dafs unter den eben beschriebenen Umständen sich Trimethylphosphin und Triäthylphosphin, Jod-Phosphomethylium und Jod-Phosphäthylium bilden; Hofmann wird die Untersuchung dieser merkwürdigen Körper, über welche er bereits so ausgedehnte und interessante Forschungen veröffentlicht hat, weiter verfolgen. Ich hatte bei dieser Arbeit nur Ein Ziel: zu zeigen, dafs der Phosphor gerade so wie das Arsen eine Reihe von Verbindungen bilden kann, welche den Atomgruppirungen PX_3 und PX_5 angehören, deren letztere ein Sättigungsverhältnifs ausdrückt welches nicht überschritten werden kann, und deren erstere das Maximum der Stabilität zeigt und somit auch das Verhältnifs, zu welchen alle diese Verbindungen bei der Einwirkung von Wärme oder eines anderen ihre Beständigkeit störenden Einflusses zurückgeführt werden.

Da die Jodverbindungen des Phosphomethyliums und des Phosphäthyliums die deutlichsten Analogieen mit dem Jodkalium zeigen, und das Phosphäthylium sich als intermediäre Substanz zwischen das Aethylammonium und das Arsenäthylium stellt, so glaubte ich, dafs sich Dreifach-Jodverbindungen, die den im Vorhergehenden beschriebenen isomorph seien, mit Leichtigkeit darstellen lassen mögten. Ich konnte aber leider, statt deutlich krystallisirter Verbindungen, nur Producte von zäher Consistenz erhalten. Als ich 2 Aeq. Jod zu 1 Aeq. Jod-Phosphäthylium setzte und das Gemische der Destillation unterwarf, erhielt ich Jodäthyl und eine sehr schwere jodhaltige Flüssigkeit. Bei der nur geringen Menge des letzteren Productes konnte ich nicht eine genügende

Reinigung desselben vornehmen; es ergab 58,1 pC. Jod, während sich für eine dem Kakodyl der Aethylreihe entsprechende Verbindung $C_8H_{10}PJ = P(C_4H_5)_2J$ 58,79 pC. J berechnen. Bei Anwendung eines Ueberschusses an Jod wird das Aethyl in der Form von Jodäthyl vollständig ausgeschieden, und als Endproduct erhält man Jodphosphor.

Da der Stickstoff, der Phosphor, das Arsen und das Antimon fähig sind, Verbindungen von der Form RX_5 hervorzubringen, und da es erfahrungsgemäfs möglich ist, Producte sich bilden zu lassen in denen 4 Aeq. Methyl, Aethyl oder anderes Radical zusammen mit 1 Mol. Chlor, Jod, Schwefel oder Sauerstoff enthalten sind, so konnte man hoffen, Verbindungen zu erhalten, die den eben erwähnten analog seien aber das Aeq. Chlor oder Jod durch ein weiteres Aeq. Methyl oder Aethyl ersetzt enthalten. Die Schwierigkeit bestand darin, die Umstände festzustellen unter welchen ein chemisches Gleichgewicht möglich sei. Man weifs z. B., dafs, während man den Fünffach-Chlorphosphor nicht nur isoliren, sondern auch destilliren und ziemlich weit über seine Siedetemperatur erhitzen kann ohne dafs er auch nur die geringste Zersetzung erleidet, das Fünffach-Chlorantimon bei der Destillation eine allmälige Zersetzung erleidet und in die viel beständigere Verbindung Dreifach-Chlorantimon überzugehen strebt, und dafs man bis jetzt die Bildung der entsprechenden Stickstoff- und Arsenverbindungen noch nicht bewirken konnte.

Da die Existenz analoger Aethyl- oder Methylverbindungen keinerlei Unwahrscheinlichkeit bot, so stellte ich mir die Frage, ob sich nicht durch die wechselseitige Einwirkung von Jod-Arsenmethylium und Zinkmethyl die Verbindung $AsMe_5$ darstellen lasse. Ich brachte eine gewisse Menge

Zinkmethyl in eine vorher mit Kohlensäuregas gefüllte kleine Glasretorte und setzte dann allmälig kleine Krystalle von Jod-Arsenmethylium durch den Tubulus zu. Sobald die beiden Substanzen in Berührung kommen, erfolgt eine sehr lebhafte Einwirkung, unter Bildung von Jodzink und Entwickelung von Gasblasen. Bei Destillation des Gemisches erhielt ich in der kalt gehaltenen Vorlage eine an das Trimethylarsin erinnernd riechende Flüssigkeit, welche keinen constanten Siedepunkt zeigte. Bei einer nochmaligen Rectification gingen mehr als vier Fünftel gegen 70° über, die aus reinem Trimethylarsin bestanden. Die letzten Portionen ergaben nahezu die Zusammensetzung der Verbindung $As(C_2H_3)_5$, wie aus folgenden analytischen Bestimmungen hervorgeht :

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	39,24	39,18	C_{10}	60	40,0
Wasserstoff	10,21	10,14	H_{15}	15	10,0
Arsen	—	—	As	75	50,0
				150	100,0.

Dafs bei den Analysen ein kleinerer Kohlenstoffgehalt, als der theoretische, gefunden wurde, beruht offenbar auf der Schwierigkeit, dieses Product von den letzten Spuren Trimethylarsin vollständig zu befreien, welche Schwierigkeit noch dadurch vergröfsert wurde, dafs mir nur eine kleine Menge Substanz zur Disposition stand. Uebrigens läfst sich aus dem sogleich zu besprechenden chemischen Verhalten die wahre Zusammensetzung dieses Körpers in viel bestimmterer Weise folgern, als aus den eben mitgetheilten analytischen Bestimmungen.

Läfst man nämlich Jod vorsichtig auf diesen Körper einwirken, so tritt Entfärbung ein, Jodmethyl verflüchtigt sich, und man erhält eine in Wasser lösliche, bei dem Verdunsten der Lösung in Würfeln krystallisirende und die Eigenschaften

des Jod-Arsenmethyliums zeigende Substanz. Dieser sehr einfache Vorgang erklärt sich nach der Gleichung :

$$As(C_2H_3)_5 + 2\,J = C_2H_3J + As(C_2H_3)_4J.$$

Die Einwirkung von Salzsäure ergiebt analoge Resultate; es ist :

$$As(C_2H_3)_5 + HCl = C_2H_4 + As(C_2H_3)_4Cl.$$

Jener unter den beschriebenen Umständen sich nur in sehr geringer Menge bildende Körper würde somit die dem Sättigungsverhältnifs entsprechend zusammengesetzte Verbindung von Arsen und Methyl sein. Unfähig (wie jeder Körper, welcher bereits dem Sättigungsverhältnifs entsprechend zusammengesetzt ist), sich mit Chlor, Jod oder Sauerstoff zu vereinigen, würde sich dieser Körper bei der Einwirkung dieser Agentien unter Bildung von Verbindungen, die demselben Typus angehören, spalten. Er ist sehr wenig beständig, wie sich diefs nicht anders erwarten läfst und woraus sich erklärt, dafs sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Jod-Arsenmethylium und Zinkmethyl fast nur Trimethylarsin bildet.

Das Jod-Stibmethylium gab mir bei seiner Einwirkung auf Zinkmethyl ganz analoge Resultate. Das hauptsächlichste Product der Einwirkung ist Trimethylstibin; die Verbindung $Sb(C_2H_3)_5$ bildet sich auch hier nur in ganz kleiner Menge. Diese Beobachtung ist übrigens ganz im Einklang mit dem, was Buckton in neuerer Zeit mitgetheilt hat *).

Ist es nicht eine wohl beachtenswerthe Thatsache, dafs ein unzerlegbares Radical wie das Arsen, welches die Eigenschaft besitzt Säuren zu bilden und diese Eigenschaft auch noch nach successiver Vereinigung mit 1 und 2 Mol. Methyl beibehält, durch die Vereinigung mit 4 Mol. desselben Körpers ein zusammengesetztes Radical entstehen läfst, das mit

*) Chem. Soc. Qu. Journ. XIII, 115.

Sauerstoff eine an Stärke mit den Alkalien wetteifernde Base bilden kann, und endlich durch die Aufnahme eines fünften Mol. Methyl eine Verbindung liefert, welche gänzlich unfähig ist sich mit anderen Substanzen zu vereinigen?

Wenn wir ein mit der Fähigkeit, Säuren zu bilden, begabtes einfaches Radical (Arsen) und die verschiedenen homologen Kohlenwasserstoffe (Methyl, Aethyl u. s. w.) eine Reihe von Verbindungen bilden sehen, welche so vollständig die Eigenschaften der Alkalimetalle besitzen und in ihrem chemischen Verhalten solche Aehnlichkeiten zeigen, dafs ihre Geschichte eine Copie von der dieser Metalle genannt werden darf : ist man dann nicht berechtigt zu der Frage, ob nicht auch diese Metalle zusammengesetzte Substanzen sein mögen, deren Bestandtheile mit solcher Kraft zusammengehalten sind, dafs wir mit den jetzt uns zu Gebote stehenden Mitteln eine Trennung derselben nicht bewirken können?

Die Betrachtung der aus Zinn und Methyl oder Aethyl zusammengesetzten Verbindungen würde uns zu ganz ähnlichen Schlufsfolgerungen führen.

Da die Radicale $AsMe_4$ und $AsAe_4$, deren Atomgewichte 135 und 191 nahezu das $3^1/_2$- und das 5fache von dem des Kaliums sind, dem Kali vergleichbare Oxyde bilden, so erklärt sich nun leicht, wie das neuerdings von Kirchhoff und Bunsen entdeckte Metall, das Cäsium, obgleich sein Atomgewicht 123,35 aufserhalb der Proportion der Metalle dieser Gruppe steht, doch wie sie mit Sauerstoff eines der stärksten Alkalien bilden kann.

Wir sind daran gewöhnt, die Metalle mit den kleineren Aequivalentgewichten starke electropositive Eigenschaften besitzen zu sehen, während die mit höherem Atomgewicht eine grofse Neigung zur Bildung mehr electronegativer Oxyde, Schwefelverbindungen und Chlorverbindungen zeigen, was sie den nicht-metallischen Elementen näher rückt; doch

bilden das Blei und das Silber, deren Aequivalentgewicht ein sehr hohes ist, durch ihre Vereinigung mit Sauerstoff so stark basische Verbindungen, dafs diese die stärksten Säuren neutralisiren.

Jedem unzerlegbaren Körper kommt somit eine eigenthümliche, von dem Aequivalentgewicht unabhängige Tendenz des chemischen Verhaltens zu.

Einige, welche man in die Abtheilung der s. g. Metalloïde gestellt hat, haben eine grofse Neigung sich höher zu oxydiren um starke Säuren zu bilden; so der Schwefel, der Phosphor, das Arsen. Diejenigen, welche die Abtheilung der Metalle ausmachen, streben Verbindungen zu bilden, deren wenigst sauerstoffhaltige die beständigsten sind. Bei diesen Verbindungen zeigt sich, im Gegensatz zu den vorhergehenden, eine basische Tendenz, welche um so gröfsere Stärke zeigt, je mehr man sich dem Kalium nähert, wie diefs für die unter dem Namen der Alkalimetalle bezeichnete Gruppe beobachtet wird. Ohne uns diese Tendenzen und Befähigungen erklären zu können, welche die unzerlegbaren Körper in Beziehung auf Säuren- und Basenbildung zeigen, will ich hier nur das hervorheben, dafs bei den derselben Familie angehörigen Körpern die electropositive Tendenz in dem Mafse wächst, wie das Aequivalentgewicht steigt, was die folgende Zusammenstellung nachweist:

Schwefel } *Selen*	bilden mit Sauerstoff sehr starke Säuren.
Tellur	bildet mit O schwache Säuren.
Phosphor } *Arsen*	bilden mit O sehr starke Säuren.
Antimon	bildet eine schwache Säure, ein indifferentes Oxyd.
Wismuth	bildet eine schwache Säure, ein basischeres Oxyd.

Calcium	bildet eine starke Base.
Strontium	bildet eine stärkere Base.
Baryum	bildet eine stärkere Base.
Lithium	bildet eine starke Base.
Natrium	bildet eine stärkere Base.
Kalium	bildet eine stärkere Base.

Ich glaube in den vorstehenden Untersuchungen genugsam nachgewiesen zu haben, dafs, da jeder einfache Körper fähig ist, durch seine Vereinigung mit anderen gleichfalls unzerlegbaren Substanzen eine sehr beschränkte Zahl von Verbindungen zu bilden, für jeden solchen Körper eine Sättigungsgrenze existirt, welche unter den verschiedenen Umständen, unter welchen man die an der Bildung dieser Verbindungen Antheil nehmenden Substanzen zusammenbringen kann, niemals sich überschreiten läfst. Diese dem Grenzverhältnifs entsprechend zusammengesetzte Verbindung, die von jedem einfachen Körper gebildet werden kann, ist nicht immer die mit dem Maximum der Stabilität begabte, wie sich an zahlreichen Beispielen nachweisen liefse, und selbst für Körper aus derselben Familie erhält man oft sich entgegengesetzte Resultate.

Das Arsen bildet z. B. mit Sauerstoff zwei Verbindungen: die arsenige Säure und die Arsensäure, welche den beiden Atomgruppirungen AsX_3 und AsX_5 entsprechend zusammengesetzt sind. Es lassen sich nun mit dem Chlor, Brom, Wasserstoff u. a. Verbindungen, die der zweiten Atomgruppirung entsprechend zusammengesetzt sind, nicht hervorbringen, und wenn man die Sauerstoffverbindungen näher betrachtet, so erkennt man, dafs die zweite Atomgruppirung weniger beständig als die erstere ist, da jene in diese bei

der Einwirkung der Hitze unter Abgabe von 2 Mol. Sauerstoff überzugehen strebt.

Für den Phosphor, welcher mit dem Arsen sonst so enge Analogieen zeigt, findet gerade das Gegentheil statt, sofern die phosphorige Säure Phosphor sich verflüchtigen läfst um in Phosphorsäure überzugehen.

Da die beständigste unter den Verbindungen, welche ein einfacher Körper durch seine Vereinigung mit anderen einfachen Körpern bildet, wenn sie nicht schon dem Sättigungsverhältnifs entsprechend zusammengesetzt ist, eine gewisse Zahl von Aequivalenten des zweiten Körpers, welcher darin enthalten ist, oder anderer analoger Substanzen zur Erreichung dieses Sättigungsverhältnisses aufnehmen kann : so verhält sich jene Verbindung in den Fällen, wo sie eine Reihe weiterer Verbindungen eingehen und aus diesen wieder ohne Veränderung abgeschieden werden kann, wie ein s. g. Radical, d. h. ähnlich wie eine unzerlegbare Substanz.

Das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Cyan u. a. — Substanzen, die noch nicht die Sättigungsgrenze erreicht haben — können 1 Aeq. Sauerstoff oder Chlor aufnehmen, um Kohlensäure, Schwefelsäure, Cyansäure oder Chlor-Kohlenoxyd zu bilden, Verbindungen, in welchen sie die Rolle des electropositiven Bestandtheiles spielen. Sofern man durch Einwirkung anderer Körper, die mit vorwiegender Affinität zu diesem Sauerstoff oder diesem Chlor begabt sind, auf solche Verbindungen wiederum das Kohlenoxyd, die schweflige Säure oder das Cyan ganz unversehrt frei werden lassen kann, ist das Verhalten der letzteren Substanzen offenbar dem der s. g. Elemente vergleichbar, von denen sie jedoch dadurch verschieden sind, dafs wir über Einwirkungsmittel disponiren, welche uns nachweisen dafs sie zusammengesetzt sind.

Da die Zeichen CO, SO_2, NC_2, durch welche man die Zusammensetzung der drei eben besprochenen Körper ausdrückt, 2 Vol. repräsentiren, so kann man durch sie, wie durch unzerlegbare Substanzen, 2 Vol. Wasserstoff in einer grofsen Zahl von Verbindungen ersetzen, um die verschiedenartigsten Producte entstehen zu lassen, welche noch dieselbe mechanische Gruppirung wie die ursprüngliche Verbindung besitzen, aber sehr verschiedene Eigenschaften haben werden; welches Resultat leicht zu begreifen ist, wenn man daran denkt, wie verschieden die chemischen Functionen jener Körper und die des Wasserstoffs, an dessen Stelle sie traten, sind. So wird man, wenn man in dem zweifachen Mol. Ammoniak 4 Vol. Wasserstoff durch 4 Vol. Kohlenoxyd ersetzt, Harnstoff $N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ entstehen lassen, welcher nicht mehr den Character einer schwachen Base zeigt, sondern selbst fähig ist mit basischen Oxyden bestimmte Verbindungen einzugehen; während, wenn man in dem zweifachen Mol. Ammoniak die 4 Vol. Wasserstoff durch 4 Vol. Aethylen oder eines damit homologen Kohlenwasserstoffs ersetzt, d. i. durch 4 Vol. von Körpern, deren chemische Functionen denen des Wasserstoffs vergleichbar sind, man Basen entstehen läfst, die an Stärke dem Ammoniak selbst vergleichbar sind, die in eben derselben Weise functioniren, und deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $N_2\left\{\begin{matrix}(C_{2m}H_{2m})''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ ausgedrückt ist.

Die Einführung verschiedener Kohlenwasserstoffe, und namentlich der als Alkoholradicale bezeichneten, an die Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff in einer Verbindung läfst nämlich Producte entstehen, in welchen die Fundamental-Eigenschaften der ursprünglichen Substanz noch ganz erhalten sind; diese Eigenschaften treten oft selbst gesteigert

hervor, welches Resultat sich nicht hätte voraussehen lassen. Während z. B. der Phosphorwasserstoff kaum wahrnehmbare basische Eigenschaften zeigt, besitzen die von ihm durch Substitution von Methyl und Aethyl an die Stelle des Wasserstoffs sich ableitenden Substanzen, das Trimethylphosphin und Triäthylphosphin, stark ausgesprochene basische Eigenschaften.

Diese Alkoholradicale scheinen aufserdem eine gröfsere Fähigkeit, als der Wasserstoff, zu besitzen, sich mit den unzerlegbaren Körpern zu vereinigen. So können das Arsen und das Antimon mit diesen Radicalen Verbindungen bilden, welche der Atomgruppirung RX_5 entsprechen, während der Wasserstoff diese Fähigkeit unter den Umständen, unter welchen man bisher eine solche Verbindung hervorzubringen suchte, nicht zu besitzen scheint.

Das Blei, das Aluminium und namentlich das Zinn bilden mit diesen Radicalen zahlreiche und leicht hervorzubringende Verbindungen, während wir keine Verbindung des Wasserstoffs mit den genannten Metallen kennen.

Das Studium der von den verschiedenen unzerlegbaren Körpern mit den verschiedenen Alkoholradicalen gebildeten Verbindungen läfst somit in deutlicherer Weise, als das der Wasserstoff-Verbindungen, die Analogieen hervortreten, auf welche hin man sich berechtigt glaubt, die Elemente in natürliche Familien zu gruppiren.

Die vier Körper, welche die Gruppe bilden an deren Spitze der Stickstoff steht, bieten eine ganz überzeugende Beweisführung für das eben Gesagte. Diese vier Körper geben bekanntlich ziemlich zahlreiche Verbindungen, deren Vergleichung sehr häufige Anomalieen erkennen läfst. Diefs ist z. B. der Fall für die Sauerstoff-, Chlor- und Jodverbindungen, bezüglich deren wir die auffallendsten Unähnlichkeiten wahrnehmen. Geben wir hingegen diesen vier Körpern

Gelegenheit, sich mit Alkoholradicalen zu vereinigen, so zeigen alle vier die Tendenz, Verbindungen zu bilden, welche die deutlichsten Analogieen erkennen lassen und alle der Atomgruppirung RX_5 angehören, die bei Einwirkung einer Menge von Einflüssen in die Atomgruppirung RX_3 (die für die hier betrachteten Körper mit dem Maximum der Stabilität begabte) überzugehen strebt. So spalten sich die Verbindungen von der Form *)

$$R(C_{2m}H_{2m+1})_4Cl \quad \text{und} \quad R(C_{2m}H_{2m+1})_4O, HO$$

bei der Destillation zu

$$R(C_{2m}H_{2m+1})_3 + C_{2m}H_{2m+1}Cl$$

$$\text{und } R(C_{2m}H_{2m+1})_3 + C_{2m}H_{2m} + 2\,HO \text{ o. } R(C_{2m}H_{2m+1})_3 + C_{2m}H_{2m+2}O_2.$$

Es ist aufserdem sehr bemerkenswerth, dafs die der Atomgruppirung RX_3 entsprechenden Verbindungen dieser Familie eine so grofse Affinität zu dem Sauerstoff besitzen dafs sie sich in Berührung mit der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur sofort entzünden; wie diefs z. B. die Verbindungen PH_3, PAe_3, $AsMe_3$ u. a. thun. Wir kennen keine entsprechende Wasserstoff- oder Methylverbindung des Stickstoffs; aber das Stickoxyd, welches derselben Atomgruppirung angehört und als die den vorhergehenden Verbindungen analoge betrachtet werden kann, nimmt auch den Sauerstoff aus der Atmosphäre rasch auf, um damit Untersalpetersäure zu bilden.

Ich habe mich in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Existenz sehr einfacher Verbindungen kennen zu lehren, die ihrer Constitution nach den uns vertrautesten binären Verbindungen vergleichbar sind und welche man aus diesen mittelst einfacher, auf Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft gegründeter Verfahren entstehen lassen kann. Da Hofmann

---

*) R = N, P, As o. Sb.

in einer Reihe höchst wichtiger Abhandlungen die Producte, welche aus der Einwirkung verschiedener Agentien auf diese Verbindungen hervorgehen, untersucht hat, glaubte ich, mich nicht auf ein Feld begeben zu sollen, wo mir nur eine spärliche Aehrenlese geblieben wäre; mein einziges Ziel, als ich diese Untersuchungen unternahm, war, den Mechanismus der Bildung so verschiedenartiger Producte festzustellen und eine Erklärung für ihr Verhalten zu geben, welches bei oberflächlicher Betrachtung so sonderbar erscheint, und so einfach und leicht verständlich wird, wenn man sich die Mühe nimmt, die Erscheinungen mit einiger Aufmerksamkeit zu studiren.

Ich werde nächstens darlegen, dafs die Untersuchung der Verbindungen, welche Methyl und Aethyl mit dem Schwefel und den ihm analogen Elementen (Selen, Tellur) bilden, zu ganz ähnlichen Schlufsfolgerungen führt, wie die aus der Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen abgeleiteten.

Gewinnung der Rubidiumverbindungen;

von *R. Bunsen.*

Es giebt Lepidolithe, deren Rubidiumgehalt ein Procent übersteigt und die man daher mit Vortheil benutzen kann, um neben dem Lithion auch noch die Rubidiumpräparate im Grofsen zu gewinnen.

Ich verdanke der Güte meines Freundes Dr. O. Struve in Leipzig gegen 15 Kilogramm eines aus solchen Lepidolithen erhaltenen Salzrückstandes, der so reich an Chlorrubidium ist, dafs sich dasselbe pfundweise daraus darstellen läfst. Dieser Salzrückstand besteht aus Kochsalz, Chlorkalium und

Chlorrubidium mit geringen Mengen von Chlorcäsium und Spuren von Chlorstrontium.

Um die Durchschnittszusammensetzung der etwas ungleich gemengten Salzmasse zu erhalten, wurden 550 Grm. derselben zu einer 2475 Grm. wiegenden Flüssigkeit in Wasser aufgelöst und mit dieser Lösung die Analyse auf folgende Weise ausgeführt :

a) 7,1057 Grm. Flüssigkeit gab 1,4065 wasserfreie Chlorverbindungen. Die ursprüngliche Salzmasse enthielt daher in 100 Theilen :

Wasser	10,92
Chlorverbindungen	89,08
	100,00.

b) Man kann den Gehalt an Chlorkalium und Chlorrubidium dadurch ermitteln, dafs man beide als Chlorplatindoppelsalz abscheidet und in demselben das Platin durch Reduction in einem Wasserstoffstrom bestimmt. Dieser Methode steht aber der Umstand entgegen, dafs das im Handel vorkommende Platin ohne vorhergehende, bekanntlich sehr langwierige und mit vielen Unbequemlichkeiten verbundene Reinigung zu genauen analytischen Bestimmungen ganz unbrauchbar ist, da es stets Verunreinigungen enthält, durch welche das Atomgewicht um mehrere Procente ungenau zu werden pflegt. Es ist daher weit einfacher und sicherer, das aus den reducirten Chlorplatindoppelsalzen ausgelaugte Chlorrubidium und Chlorkalium gemeinschaftlich zu wägen und den Chlorgehalt beider als Chlorsilber zu bestimmen.

Bezeichnet man mit x das Gewicht des Chlorkaliums, mit y das Gewicht des Chlorrubidiums, mit A das durch den Versuch bestimmte Gewicht beider, mit B das Gewicht des aus A erhaltenen Chlorsilbers, und setzt man ferner

$$\frac{Ag + Cl}{Ka + Cl} = a \quad \text{und} \quad \frac{Ag + Cl}{Rb + Cl} = b,$$

so erhält man bekanntlich

$$x = \frac{bA - B}{b - a} \quad \text{und} \quad y = A - x$$

oder

$$1) \quad x = 1{,}3601\ B - 1{,}6143\ A.$$

4,0017 Grm. der Lösung, welche 0,7921 Grm. trockenen Chloriden entsprechen, gaben 0,4723 Grm. Chlorrubidium und Chlorkalium = A und 0,7787 Grm. aus diesen 0,4723 erhaltenes Chlorsilber = B.

In obigen 89,08 Chlorverbindungen sind daher enthalten 33,37 Chlorkalium und 19,75 Chlorrubidium. Das letztere erwies sich im Spectralapparate als etwas chlorcäsiumhaltig.

Es wird nicht überflüssig sein, hier daran zu erinnern, dafs die Formel 1) für sehr unter sich verschiedene Werthe von x und y oder sehr kleine Werthe von A nicht mehr brauchbar bleibt. Es ist daher zweckmäfsig, jedesmal den wahrscheinlichen Fehler von x und y mit den angewandten und erhaltenen Gewichten A und B zu berechnen: setzt man $\xi = \frac{x}{A}$ und $\eta = \frac{y}{A}$, und nimmt man an, dafs der Fehler (dA) bei Bestimmung von A und B von gleicher Gröfse sei, so ist $\xi = \frac{b - \frac{B}{A}}{b - a}$ und der wahrscheinliche Fehler von ξ

$$2) \quad (d\xi) = \frac{1}{b - a} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{B}{A}\right)^2} \cdot \frac{dA}{A}.$$

Hätte man sich daher bei dem eben angeführten Versuche in der Bestimmung von A und B bei jeder um 0,001 Grm. geirrt, so würde man mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit annehmen können, dafs die Unsicherheit bei der Bestimmung des Chlorrubidiums und Chlorkaliums *in 1 Grm.* beider 0,0055 Grm. nicht übersteigt.

c) Zur Bestimmung des Chlorlithiums habe ich ebenfalls eine indirecte Methode vorgezogen, da die directe Trennung dieses Körpers von den übrigen Alkalien durch Ausziehen der Chlorverbindungen oder schwefelsauren Salze mit Aetheralkohol eben so ungenau ist als die Bestimmung mittelst phosphorsauren Natrons.

8,3300 Grm. der wasserfreien Substanz wurden viermal hinter einander mit Aetheralkohol extrahirt, der durch Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhaltene Rückstand noch einmal auf dieselbe Weise behandelt und der abermals erhaltene Rückstand bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Derselbe wog 0,0628 Grm. und gab im Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,1650 Grm. Chlorsilber. Die Flüssigkeit, aus der die Silberfällung erhalten war, gab, mit Salzsäure vorsichtig von Silber befreit und mit Chlorplatin behandelt, noch 0,0278 Grm. Chlorplatinkalium, welche 0,0088 Grm. Chlorkalium und 0,0163 Grm. Chlorsilber entsprechen. Die 0,0628 Grm. wiegende Salzmasse besteht aus y Chlornatrium und x Chlorlithium und 0,0088 Chlorkalium; zieht man das Gewicht des letzteren ab, so bleibt $A = 0,054$ für das gemeinschaftliche Gewicht von x und y, und für das aus A erhaltene Chlorsilber $B = 0,1487$.

Substituirt man die entsprechenden Werthe von a und b für Chlorlithium und Chlornatrium in die Formel 1, so erhält man

$$x = 1,0823\ B - 2,6525\ A,$$

und daraus $x = 0,0177$. In 89,08 der entwässerten Substanz sind daher 0,190 Chlorlithium enthalten.

Bestimmt man den Chlornatriumgehalt aus dem Verluste, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der untersuchten Salzmasse in 100 Theilen :

Chlornatrium	35,77
Chlorkalium	33,37
Chlorrubidium	19,75
Chlorlithium	0,19
Chlorcäsium unbestimmbare Menge	—
Chlorstrontium Spuren	—
Wasser	10,92
	100,00.

Das untersuchte Rubidiummaterial) enthält daher über drei Unzen Chlorrubidium im Pfunde.*

Die Darstellung des Chlorrubidiums geschieht am besten auf folgende Weise: Man löst 1 Kilo des Salzgemisches in 2,5 Kilo Wasser auf und fällt die Flüssigkeit in der Kälte mit einer Lösung von ungefähr 30 Grm. Platin in Königswasser. Sobald der gelbe Niederschlag sich gehörig abgesetzt hat, giefst man die überstehende Flüssigkeit in ein grofses Becherglas, und bringt ihn in eine Schaale, um ihn fünfundzwanzigmal hinter einander mit kleinen Portionen Wasser auszukochen. Man verwendet dazu im Ganzen ungefähr 1,5 Kilo Wasser und nimmt die Operation am besten in einer grofsen Platinschaale vor, aus der man die zum Auskochen verwandte Wasserportion jedesmal noch kochend heifs in die ursprüngliche, vom Niederschlag decantirte Flüssigkeit einfach zurückgiefst. Es entsteht dadurch eine neue Platinfällung, die sich aus der nun gegen 4 Kilo wiegenden Flüssigkeitsmenge absetzt. Man dampft darauf die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit so weit ein, dafs sie nach dem Zurückgiefsen auf den Niederschlag ungefähr dasselbe Volumen besitzt wie beim Beginn der Darstellung. Wird das aus dem ausgekochten Platinniederschlag durch Reduction mit Wasserstoff abgeschiedene Platin in Königswasser wieder

*) Dasselbe kann jetzt aus Dr. Struve's Mineralwasserfabrik in Leipzig das Kilo zu 6 Thaler bezogen werden.

aufgelöst und die Flüssigkeit hinzugefügt, so befindet sich der dadurch entstandene Niederschlag mit der darüber stehenden Flüssigkeit unter denselben Verhältnissen, wie bei dem Beginn der Darstellung. Niederschlag und Flüssigkeit können nun von Neuem ganz wie anfangs behandelt werden.

Nach sieben- bis achtmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der gröfste Theil des Chlorrubidiums aus der ursprünglich angewandten 1 Kilo wiegenden Salzmasse extrahirt. Jeder der so durch Auskochung erhaltenen sieben bis acht Platinniederschläge wird in der Schaale selbst, worin die Auskochung geschah, im Wasserbade getrocknet, in eine Glasröhre gebracht und durch einen Wasserstoffstrom bei einer *die Glühhitze nicht erreichenden*, unter dem Schmelzpunkt des Chlorrubidiums liegenden Temperatur reducirt. Aus der schwarzen, im Glasrohr zurückbleibenden Masse läfst sich das Chlorrubidium leicht durch heifses Wasser unter Zurücklassung des Platins ausziehen, welches letztere nach dem Wiederauflösen in Königswasser zur nächsten Fällung, wie bereits erwähnt, wieder verwandt wird. Man gewinnt auf diese Weise mit nicht mehr als 30 Grm. Platin, welche fast ohne allen Verlust wieder erhalten werden*), über ein Viertelpfund Chlorrubidium, das mit nur noch 3 bis 4 pC. Chlorkalium und etwas Chlorcäsium verunreinigt ist. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, löst man 36 Grm. des Salzes und 30 Grm. zu Chlorplatin gelöstes Platin in je 1 Kilogrm. Wasser auf und vermischt beide Lösungen, nachdem sie zuvor bis zum Kochen erhitzt sind. Bei dem Abkühlen bis 40° C. setzt sich ein schwerer sandiger gelber Niederschlag ab, der leicht mit Wasser von 40 bis 50° C. durch Decan-

*) Das nach Beendigung der Darstellung in der mit etwas Salzsäure versetzten Flüssigkeit noch enthaltene Platin wird am besten durch ein in dieselbe gestelltes Zinkblech wieder gewonnen.

tation ausgewaschen werden kann. Das durch Reduction des ausgewaschenen Niederschlags im Wasserstoffstrome abgeschiedene und wieder aufgelöste Chlorrubidium wird zur völligen Entfernung des Chlorkaliums so lange auf dieselbe Weise als Chlorplatinrubidium gefällt, bis eine Probe desselben, im Spectralapparate geprüft, keine Spur der rothen Kalilinie mehr zeigt.

Das Salz enthält jetzt nur noch eine Verunreinigung von etwas Chlorcäsium, dessen Spectrum vom Spectrum des Chlorkaliums verdeckt wurde und das daher erst nach der Abscheidung des Chlorkaliums durch den Spectralapparat deutlicher erkennbar wird. Zur Entfernung dieses Cäsiumgehalts verwandelt man die Chlorverbindungen in schwefelsaures Salz, entfernt die Schwefelsäure aus der Lösung desselben durch Barythydrat, das in einem kleinen Ueberschufs zugesetzt wird, und dampft das erhaltene Rubidiumoxydhydrat mit kohlensaurem Ammoniak in einer Silberschale bis zur Trockenheit ein. Das kohlensaure Rubidiumoxyd, welches man zuvor durch Filtration von dem in kleiner Menge gebildeten kohlensauren Baryt getrennt hat, wird völlig entwässert und als feines Pulver 20- bis 30mal mit kochendem absolutem Alkohol extrahirt, wobei sich das kohlensaure Cäsiumoxyd unter Zurücklassung von reinem kohlensaurem Rubidiumoxyd löst.

Das Salz ist rein, sobald im Spectralapparate keine Spur der Cäsiumlinien mehr sichtbar ist. In der alkoholischen Lösung sind einige Gramm kohlensaures Cäsiumoxyd enthalten, welche sich noch daraus gewinnen lassen.

Das ursprüngliche Rubidiummaterial vor der Verarbeitung möglichst von Kochsalz und Chlorkalium durch Krystallisation zu befreien, ist nicht zweckmäfsig, wie folgender von Herrn Wander ausgeführte Versuch zeigt : 200 Grm. der Salzmasse wurden in Wasser gelöst und kochend eingedampft. Nachdem so viel des auskrystallisirenden Salzes entfernt war,

dafs ungefähr noch $^2/_5$ des Salzes gelöst blieben, wurde die Flüssigkeit eingedampft. Der scharf getrocknete Rückstand wog 32,955 Grm. 2,7975 Grm. desselben gaben, mit Platinchlorid behandelt, 2,0465 Grm. = A eines Gemenges von Chlorrubidium und Chlorkalium, die mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 2,724 Grm = B Chlorsilber lieferten. Das Salz bestand daher aus :

Chlorrubidium	59,80
Chlorkalium	13,35
Chlornatrium, Chlorlithium	26,85 .
	100,00.

Obwohl das in der Mutterlauge zurückbleibende Salz, wie man aus dieser Analyse seht, gegen 60 pC. Chlorrubidium enthält, so würde es doch unzweckmäfsig sein, der Darstellung mit Platinchlorid eine theilweise Trennung durch Krystallisation vorangehen zu lassen, da das auskrystallisirende Salz noch fast die Hälfte des gesammten Chlorrubidiums enthält, und man daher, um nicht zu viel Chlorrubidium zu verlieren, sämmtliche Platinfällungen und Auskochungen zweimal vornehmen müfste.

Heidelberg, den 10. März 1862.

Neue Untersuchungen über das Aethylenoxyd;

von *A. Wurtz* *).

Mischt man angemessen erkaltetes Brom mit Aethylenoxyd nach gleichen Aequivalenten und läfst die Flüssigkeit in einer

*) Compt. rend. LIV, 277.

zugeschmolzenen Glasröhre in einer Kältemischung stehen, so ist sie am anderen Tage zu einer Krystallmasse umgewandelt, die von einer dicken rothen Flüssigkeit durchtränkt ist. Man läfst diese Flüssigkeit durch Neigen des Rohrs ablaufen, und trocknet dann die Krystalle, indem man sie zwischen zwei poröse Platten legt. Sie bilden Prismen, die bei gröfserer Dicke rubinrothe, bei geringerer Ausdehnung oder zerkleinert orangegelbe Färbung zeigen. Sie schmelzen bei 65° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrt. Diese Flüssigkeit kommt gegen 95° ins Kochen, unter Entwickelung eines orangefarbenen Dampfes, welcher sich wieder zu der rothen Flüssigkeit und dann zu der rothen Krystallmasse verdichtet. Als Rückstand bleibt bei der Destillation eine kleine Menge einer wenig gefärbten dicken Flüssigkeit, die ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct ist. Die Krystalle selbst stofsen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen bemerkbaren Dampf aus, und wechseln beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren, wenn auch langsam, ihren Platz. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sie riechen stechend. Sie sind einfach eine Verbindung von Aethylenoxyd und Brom, ein der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\Theta\\ \Theta_2H_4\Theta\end{matrix}\right\} Br_2$ entsprechend zusammengesetztes Bromid dieses Oxyds.

Diese Zusammensetzung ist unter mehr als einem Gesichtspunkte bemerkenswerth.

Erstlich zeigt sie ein directes Zutreten von Brom zu einem sauerstoffhaltigen Körper, und chemische Vorgänge dieser Art sind selten; ich erinnere in dieser Beziehung, dafs Kekulé *) vor Kurzem die Umwandlung der Fumarsäure

*) Diese Annalen Suppl. I, 129.

und der Maleïnsäure zu Dibrombernsteinsäure durch directes Zutreten von Brom beobachtet hat.

Zweitens läfst die Formel $\left.\begin{matrix} G_2H_4\Theta \\ G_2H_4\Theta \end{matrix}\right\} Br_2$ erkennen, dafs das Aethylenoxyd im Augenblick der Verbindung mit dem Brom sein Molecul verdoppelt; denn es ist unmöglich, anzunehmen, dafs ein einziges Molecul Aethylenoxyd sich mit Einem Atom Brom zu einer Verbindung $G_2H_4\Theta Br$ vereinige. Es ist mir wohl bekannt, dafs Guthrie durch Zusatz von Amylen zu Schwefelchlorür einen Körper erhalten hat, dessen Zusammensetzung er durch die Formel $G_5H_{10}SCl$ ausdrückt und welchen man als der Bromverbindung des Aethylenoxyds analog betrachten kann, aber ich habe bereits früher *) vorgeschlagen, die von Guthrie aufgestellten Formeln zu verdoppeln, und ich will jetzt beweisen, dafs das Verhalten der von mir entdeckten Bromverbindung die von mir ihr beigelegte verdoppelte Formel rechtfertigt.

Das Brom ist mit dem Aethylenoxyd nur schwach verbunden; hierauf beruht ohne Zweifel die rothe Farbe und der stechende Geruch der Verbindung. Behandelt man die Verbindung mit Schwefelwasserstoff oder gewissen Metallen, so nimmt man das Brom weg und läfst die sauerstoffhaltige Substanz wieder frei werden. Das Quecksilber eignet sich namentlich dazu, diese Zersetzung zu bewirken. Man bringt es in einer Glasröhre mit den rothen Krystallen zusammen, und ohne innig zu mengen läfst man das Ganze 24 Stunden lang stehen. Man bemerkt zuerst eine schwache Wärmeentwickelung und zuletzt erhält man eine entfärbte Masse, bestehend aus Bromquecksilber mit einer dieses tränkenden flüchtigen Flüssigkeit. Diese wird im Oelbad abdestillirt und durch wiederholte Rectification über frisch geschmolzenes Kali gereinigt.

---

*) Ann. chim. phys. [3] LIX, 463.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser neue Körper eine farblose, schwach aber angenehm riechende Flüssigkeit. Bei niedriger Temperatur erstarrt er zu einer bei + 9° schmelzenden Krystallmasse. Er siedet bei 102°. Das spec. Gewicht bei 0° ist = 1,0482. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_8O_2 = \left\{\begin{matrix}C_2H_4O \\ C_2H_4O\end{matrix}\right.$, welche durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt wurde; letztere wurde = 3,10 gefunden, während sich die theoretische Dampfdichte nach der angegebenen Formel zu 3,047 berechnet.

Die rothen Krystalle lassen somit bei ihrer Zersetzung durch Quecksilber nicht Aethylenoxyd, sondern verdoppeltes Aethylenoxyd oder *Dioxyäthylen* frei werden, was für die von mir für die Bromverbindung des Aethylenoxyds vorgeschlagene Formel spricht. Das Dioxyäthylen ist eine neue dem Aldehyd polymere Substanz, und isomer mit dem gemischten Oxyd, der von mir vor einiger Zeit *) beschriebenen Verbindung des Aldehyds mit dem Aethylenoxyd. Es ist vermuthlich der Aether des Diäthylenalkohols :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_3 - H_2O = C_4H_8O_2,$$

und vielleicht mit dem von Butlerow **) entdeckten Dioxymethylen homolog. Doch findet eine merkliche Verschiedenheit zwischen dem Verhalten des Dioxymethylens und dem des Dioxyäthylens statt, was vielleicht auf der complicirteren Molecularconstruction des letzteren beruht. Ich erinnere daran, dafs man ähnliche Verschiedenheiten zwischen dem Aethylenoxyd und dem Amylenoxyd gefunden hat.

Das Dioxyäthylen löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether. Es verbindet sich nur schwierig

---

*) Diese Annalen CXX, 328.

**) Daselbst CXI, 242.

mit wasserfreier Essigsäure; nachdem ich es während mehrerer Tage mit dieser Säure auf 120^0 erhitzt hatte, erhielt ich bei der Destillation des Productes nur wenige Tropfen einer Flüssigkeit, die über 150^0 siedete, und aus der unterhalb 130^0 übergegangenen Flüssigkeit konnte ich unverändert gebliebenes Dioxyäthylen abscheiden. Durch Erhitzen des Dioxyäthylens mit Ammoniakflüssigkeit konnte ich eine Verbindung beider Körper nicht bewirken.

Aber kommen wir auf die rothen Krystalle zurück. Das Brom ist darin einfach dem verdoppelten Aethylenoxyd zugetreten, und man kann das letztere als in dieser Verbindung die Rolle eines Radicals spielend betrachten. Ich versuchte, dieses Radical auch in andere Verbindungen überzuführen, namentlich einen Alkohol von der Form $\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4\Theta)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ hervorzubringen, welcher der Bromverbindung $(\Theta_2H_4\Theta)_2Br_2$ und den von Guthrie *) dargestellten schwefelhaltigen alkoholartigen Verbindungen analog sei. Ich habe dazu das Verfahren mit Silbersalzen benutzt, welches mir für die Umwandlung organischer Brom- und Jodverbindungen zu Alkoholen so gute Resultate ergeben hatte. Aber bei Behandlung einer ätherischen Lösung der Bromverbindung $(\Theta_2H_4\Theta)_2Br_2$ mit essigsaurem Silber habe ich zwar eine sofortige energische Einwirkung wahrgenommen, aber nur wenige Tropfen einer dicken, bei hoher Temperatur siedenden Flüssigkeit erhalten, von welcher sich vermuthen läfst, dafs sie die der angewendeten Bromverbindung entsprechende essigsaure Verbindung sei.

Umwandlung des Aethylenoxyds zu Alkohol. — Eine wässerige Lösung von Aethylenoxyd wurde in ein Gefäfs gegossen, welches Natriumamalgam enthielt und in einer Kältemischung stand. Am andern Tage wurde die alkalische

*) Diese Annalen CXIII, 266.

wässerige Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Es ging Alkohol über, welcher über kohlensaures Kali rectificirt wurde. Er besafs den Geruch, den Siedepunkt und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Alkohols. Es kann somit der Wasserstoff direct dem Aethylenoxyd zutreten und es gemäfs der Gleichung :

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

zu Alkohol umwandeln. Man kennt nur eine kleine Zahl von Beispielen solcher directer Addition von Wasserstoff, unter welchen nur die Umwandlung des Benzils $C_{14}H_{10}O_2$ zu Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ nach Zinin*) und die der Fumarsäure und der Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ zu Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ nach Kekulé**) gut constatirte Fälle sind. Ich füge hinzu, dafs ich vor mehreren Jahren vergebens versucht habe, das Aldehyd durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, nämlich durch Zusatz des Aldehyds zu verdünnter Schwefelsäure und Zink, zu Alkohol umzuwandeln.

Die alkalische wässerige Flüssigkeit, aus welcher der Alkohol durch Destillation abgeschieden ist, enthält Glycol und Polyäthylen-Alkohole, die sich durch directe Addition von Wasser zu einem oder mehreren Moleculen Aethylenoxyd bildeten.

Verbindung des Aethylenoxyds mit Chlorwasserstoffsäure. — Ich habe schon wiederholt auf die basischen Eigenschaften des Aethylenoxyds aufmerksam gemacht. Folgender Versuch zeigt diese Eigenschaften in auffallender Weise. Man bringt bei + 20° in zwei mit Quecksilber gefüllte Glasröhren gleiche Volume Chlorwasserstoffgas und Aethylenoxyddampf (bekanntlich siedet das Aethylenoxyd bei + 13°). Man mischt dann die beiden Gase und sieht sie alsbald ebenso verschwinden, wie das Ammoniakgas bei Zusatz von Chlorwasserstoffgas verschwindet; es bildet sich chlorwasserstoffsaures Aethylenoxyd oder chlorwasserstoffsaurer Glycoläther.

---

*) Diese Annalen CXIX, 177.

**) Daselbst Suppl. I, 133 f.

Zur Auffindung des Morphins und Strychnins bei Vergiftungen;

von *J. Erdmann.*

Die Methode zur Ausmittelung organischer Alkaloïde, welche in diesen Annalen Bd. CXX, 121 bekannt gemacht wurde, mufste, bevor sie den Gerichtschemikern als gut und sicher empfohlen werden konnte, auch die Probe in der Art bestehen, dafs durch sie die Gifte wieder aufgefunden werden konnten, nachdem sie bereits im Organismus ihre Wirkung geäufsert hatten.

Im Folgenden theile ich die Erfahrungen mit, welche ich für die dem Publikum am zugänglichsten Gifte, das *Morphin* und *Strychnin*, gesammelt habe.

Was den Gang der Untersuchung im Allgemeinen anlangt, so verweise ich auf die oben citirte Arbeit und begnüge mich hier nur auf einige kleine Abänderungen aufmerksam zu machen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit Salzsäure ausgekocht, der Auszug durch Leinwand colirt und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit reinem Quarzsand eingedampft. Durch den Zusatz von Sand war es möglich, den beim Eindampfen resultirenden Rückstand zu pulverisiren, um ihm nachher durch mehrmaliges Auskochen mit Amylalkohol das Alkaloïd leichter und völlig entziehen zu können. Der Auszug wurde mit etwa dem *zehn- bis zwölffachen* Volumen salzsauren Wassers tüchtig durchgeschüttelt *). Zur

---

*) Wendet man weniger Wasser an, so bleiben leicht Spuren des salzsauren Alkaloïds im Amylalkohol zurück; es wird überhaupt rathsam sein, den ersten Amylalkohol, so wie den zum Entfetten verwandten zurückzustellen, um beide im Nothfall nochmals mit der angegebenen Menge angesäuerten Wassers durchschütteln zu können.

Fällung des Alkaloïds, welche nach dem Entfetten der salzsauren Lösung vorgenommen wird, benutzte ich bei Strychnin Natron und bei Morphin Ammoniak. Die Lösung des reinen Alkaloïds, welche zuletzt resultirt, wurde auf einem möglichst kleinen Raum zur Trockne gebracht, wozu ein schiefliegender kleiner Porcellantiegel sich sehr gut eignet; denn nur dann gelingt es, die betreffende Reaction so genau als möglich anzustellen.

Die Vergiftungen und Sectionen der Thiere wurden auf dem hiesigen physiologischen Institut ausgeführt, und spreche ich dem Hrn. Prof. Meisner für die mir dadurch geleistete Hülfe meinen herzlichen Dank aus.

Versuche mit Strychnin.

1) Eine Katze wurde mit zwei Centigrammen salpetersauren Strychnins vergiftet. Der Tod erfolgte nach fünf Minuten. Nach vierzehn Tagen wurde der in völlige Fäulnifs übergegangene Magen untersucht und das Strychnin durch chromsaures Kali und Schwefelsäure *) mit Sicherheit nachgewiesen. Eben so sicher fand ich das Gift in der Speiseröhre.

2) Ein Kaninchen wurde mit einem Centigramm salpetersauren Strychnins vergiftet. Der Tod erfolgte nach etwa acht Minuten. Das Strychnin wurde durch Braunstein und Schwefelsäure im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen.

3) Der Versuch wurde an einem zweiten Kaninchen mit der nämlichen Menge wiederholt. Das Strychnin konnte wie im vorigen Falle im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen werden.

---

*) Dieser Versuch wurde früher angestellt, als ich die Kenntnifs der diese Annalen CXX, 188 beschriebenen Reactionen besafs.

4) Einem dritten Kaninchen wurde ebenfalls ein Centigramm salpetersaures Strychnin gegeben; es starb nach zehn Minuten. Das Strychnin konnte auch hier im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen werden, und zwar so genau, dafs mehrere Male die Farbenveränderung mit Ammoniak und dann mit Säure (vgl. diese Annalen CXX, 190) deutlich zum Vorschein kam. Im Rückenmark wurde kein Strychnin gefunden.

Versuche mit Morphin.

1) Drei Decigramme salzsauren Morphins wurden einem Kaninchen Vormittags zehn Uhr gegeben und da das Thier am Nachmittage desselben Tages nicht gestorben war, wurde es getödtet. Aus dem Magen, mit welchem gleich die Untersuchung vorgenommen wurde, konnte das Morphin rein weifs abgeschieden werden. Die Gedärme wurden erst nach vier Wochen auf Morphin untersucht und dasselbe auch darin nachgewiesen. In beiden Fällen wurde die salpetersäurehaltige Schwefelsäure (vgl. diese Annalen CXX, 189) als Reagens verwandt. Es zeigte sich, dafs die Reaction besser hervortritt, wenn man gelinde erwärmt. Bevor ich jedoch diese Reaction anstellte, überzeugte ich mich mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure, ob dieselbe auf die zu untersuchende Substanz gegossen noch gebräunt oder besonders gefärbt wurde; war dieses der Fall, so wurde das Alkaloïd noch einmal einer Reinigung unterworfen, bis darauf getröpfelte Schwefelsäure fast ungefärbt blieb. Mit einem anderen Theile des aufgefundenen Alkaloïdes erhielt ich durch Eisenchlorid die bekannte blaue Reaction.

2) Der Harn von einem Kaninchen, welches zwei Decigramme salzsauren Morphins erhalten hatte, wurde zwei Tage hindurch aufgefangen und dann auf Morphin geprüft.

Es war nur eine Spur durch dieselbe Reaction, wie oben geschah, nachzuweisen.

3) Einem Kaninchen wurde ein Decigramm salzsaures Morphin eingegeben und nach drei und einer halben Stunde das Thier durch Verbluten getödtet. In der grofsen Quantität des aufgefangenen Blutes war sehr wenig Morphin. Durch eine schwache Reaction war es zu erkennen. In dem aus der vollen Harnblase entleerten Harn konnte nichts nachgewiesen werden, eben so wenig im Gehirn und Rückenmark. Der Magen und der Dünndarm lieferten, jedes für sich untersucht, eine schwache Reaction, die übrigen Darmtheile eine stärkere.

Aus dieser letzten Untersuchung, wobei aus Blut, Harn, Rückenmark, Gehirn, Magen und Darmcanal zusammen nur eine äufserst geringe Menge des Morphins bei angewandter starker Dosis erhalten werden konnte, scheint mir mit Sicherheit zu folgen, dafs das Morphin im Organismus einer Zersetzung unterliegt.

Das Mitgetheilte zeigt also, dafs sich die Methode vollkommen für den Nachweis des Morphins und Strychnins in gerichtlichen Fällen eignet.

Laboratorium zu Göttingen, den 5. März 1862.

Ueber die Producte der Einwirkung von Chlorkalk auf Amylalkohol;

von *F. Gerhard.*

Bekanntlich kommt nicht selten ein Chloroform im Handel vor, das sich beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure

braun färbt. Bis jetzt kennt man weder den Körper, welcher die Färbung bewirkt, noch die Verhältnisse seiner Entstehung. Ich wurde defshalb von Herrn Dr. v. Uslar veranlafst, in dieser Richtung einige Versuche anzustellen. Dieselben haben freilich nicht zu dem gewünschten Resultate geführt; sie gaben mir aber Gelegenheit, einige andere Beobachtungen zu machen.

Da es nicht unwahrscheinlich war, dafs das Auftreten des fraglichen Körpers bedingt werde durch einen Fuselölgehalt des zur Darstellung des Chloroforms verwendeten Weingeistes, und dafs der Körper selbst ein Umwandlungsproduct des Amylalkohols sei, so setzte ich Amylalkohol allein der Einwirkung von Chlorkalk aus. 1500 Grm. Chlorkalk, 2500 Grm. Wasser und 120 Grm. Amylalkohol von 132° C. Siedepunkt wurden der Destillation aus einer kupfernen Blase unterworfen. Das auf dem Wasser schwimmende ölige Destillat wurde durch fractionirte Destillation vom Amylalkohol getrennt und entwässert. Ich erhielt etwa 20 Grm. einer bei 62 bis 64° siedenden Flüssigkeit von 1,27 spec. Gew. Von Schlagdenhauffen (Chem. Centralblatt von 1857, S. 146) ist angegeben, dafs durch Einwirkung von Chlorkalk auf Amylalkohol Chloroform entstehe. Die von mir erhaltene Flüssigkeit enthielt jedoch noch andere Körper beigemengt. Die Flüssigkeit bräunte sich nämlich, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, sehr bedeutend. Meine Versuche, den die Schwärzung hervorrufenden Körper zu isoliren, waren jedoch fruchtlos, da derselbe nur in sehr geringer Menge auftritt. Ich war daher genöthigt, ihn durch Schütteln mit Schwefelsäure zu entfernen.

Das rectificirte und vollständig entwässerte Destillat wurde nun der Analyse unterworfen. Es enthielt :

Kohlenstoff	14,6
Wasserstoff	1,7
Chlor	83,7
	100,0.

Da die Analyse für Chloroform nicht pafste (dasselbe enthält 9,9 pC. C, 0,89 pC. H und 89,2 pC. Cl), so mufste noch ein anderer chlorhaltiger Körper in der Flüssigkeit enthalten sein. Da es mir nicht möglich war, denselben durch fractionirte Destillation vom Chloroform zu trennen, so entfernte ich letzteres durch mehrmaliges Behandeln mit weingeistiger Kalilösung und erhielt nun eine bei 70° siedende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruche und 0,88 spec. Gewicht.

Die Analyse derselben ergab :

Kohlenstoff	51,5
Wasserstoff	10,1
Chlor	38,8
	100,4,

welches der Formel C_8H_9Cl, also der des Butylchlorürs entspricht, welche 51,9 pC. C, 9,7 H, 38,4 Cl verlangt.

Ich machte auch die Beobachtung, dafs das Butylchlorür eben so wie Amylchlorür beim Behandeln mit Chlorgas Anderthalb-Chlorkohlenstoff liefert.

Es blieb noch übrig, den in der Blase enthaltenen Rückstand näher, besonders auf die etwa entstandene Säure zu untersuchen.

Zu dem Ende wurde der flüssige Theil des Rückstandes nach dem Filtriren zur Trockne eingedampft und darauf mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein öliger Körper ab, der abgehoben, mittelst Bleioxyd von anhängender Salzsäure befreit und schliefslich der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Die Barytsalze der höher siedenden Destillate ergaben bei der Analyse einen Gehalt von 49,0 pC. BaO, die der

niedriger siedenden 50,9 und 49,8, woraus sich ergiebt, dafs die ölige Säure gröfstentheils aus Buttersäure besteht, deren Barytsalz 49,9 BaO enthält.

Laboratorium in Göttingen, März 1862.

Ueber die Umwandlung der Glycerinsäure in Acrylsäure;

von *F. Beilstein.*

Vor einiger Zeit *) beschrieb ich einen sehr schön krystallisirten Körper, den ich durch die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure erhielt und welcher die Zusammensetzung der jodirten Propionsäure zeigte. Ich habe diesen Körper einer weiteren Untersuchung unterworfen und theile hier die dabei gewonnenen Resultate mit.

Was zunächst die *Darstellung* der Jodpropionsäure anbetrifft, so habe ich sie dahin vereinfacht, dafs ich die Glycerinsäure, wie man sie durch Zerlegen des reinen glycerinsauren Blei's mit Schwefelwasserstoff erhält, im Wasserbade bis zum spec. Gewichte 1,26 abdampfe. Von dieser farblosen Säure werden dann 52 CC. auf je 100 Grm. Jodphosphor angewandt. Ich nehme die Zersetzung in Kolben vor, indem ich portionenweise je 20 bis 30 Grm. Jodphosphor mit der erforderlichen Menge Glycerinsäure zusammenbringe. Die Einwirkung erfolgt erst beim Erwärmen und es ist gut, sie mit einiger Heftigkeit vor sich gehen zu lassen. Nach dem

*) Diese Annalen CXX, 226.

Erkalten wascht man den Rückstand im Kolben mit sehr wenig eiskaltem Wasser; sollte die Jodpropionsäure stark gefärbt sein, so setzt man dieses Auswaschen so lange fort, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Man krystallisirt dann die Jodpropionsäure noch ein- oder zweimal aus siedendem Wasser um. Sie zeigt dann immer noch einen schwachen Geruch, der ihr aber wohl eigen sein mufs, da es mir selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht gelungen ist, sie völlig geruchlos zu erhalten.

Ueber die Zusammensetzung der Jodpropionsäure war ich einige Zeit in Zweifel, denn bei dem hohen Moleculargewicht (200) der Substanz wird die genaue Bestimmung des Wasserstoffs sehr unsicher. Eine Differenz von selbst 2 Atomen Wasserstoff in der Formel wird sich durch die Analyse kaum mit Sicherheit nachweisen lassen. Ein Körper von der Zusammensetzung $G_3H_3J\Theta_2$ könnte sehr leicht aus der Glycerinsäure entstanden gedacht werden, denn man hätte einfach :

$$\underset{\text{Glycerinsäure.}}{G_3H_6\Theta_4} + HJ = G_3H_3J\Theta_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Ich wurde in der obigen Vermuthung durch die Beobachtung bestärkt, dafs bei allen Analysen der Jodpropionsäure constant zu viel Jod und zu wenig Wasserstoff erhalten wurde, was doch den gewöhnlichen Erfahrungen bei der organischen Analyse entgegen ist. Ich habe defshalb sorgfältig gereinigte, fünfmal umkrystallisirte Jodpropionsäure der Analyse unterworfen.

1) 0,3776 Grm. der über SO_3 getrockneten Substanz gaben 0,0819 HO und 0,2392 CO_2.

2) 0,5271 Grm. gaben 0,1106 HO und 0,3382 CO_2.

3) 0,4857 Grm. durch Natriumamalgam zerlegt gaben 0,5702 AgJ und 0,0013 Ag.

Berechnet						Gefunden		
						1.	2.	3.
$Є_3$	18.2	$Є_3$	18,1	$Є_3$	18,0	17,3	17,5	—
H_3	1,5	H_4	2,0	H_5	2,5	2,4	2,3	—
J	64,1	J	63,8	J	63,5	—	—	63,8
$Θ_2$	16,2	$Θ_2$	16,1	$Θ_2$	16,0	—	—	—
	100,0		100,0		100,0.			

Also auch hier wieder Ueberschufs an Jod und Verlust an Wasserstoff. Die weiter zu beschreibenden Zersetzungen der Jodpropionsäure lassen aber über ihre Formel keinen Zweifel übrig, und die Differenzen in der Analyse werden daher durch eine geringe Zersetzung der Jodpropionsäure und eine Spur freien Jods zu erklären sein. Diese geringe Zersetzung kann sehr leicht durch das Umkrystallisiren aus siedendem Wasser herbeigeführt worden sein, denn längere Zeit über ihren Schmelzpunkt (82°) erhitzt, zersetzt sich die Jodpropionsäure unter Ausscheidung von Jod. — Die wässerigen Lösungen der Jodpropionsäure können nicht ohne bedeutende Zersetzung im Wasserbade eingedampft werden. 1,7455 Grm. Jodpropionsäure mit 30 CC. Wasser im Wasserbade eingedampft hatten 0,1625 Grm., das ist über 9 pC. ihres Gewichts verloren, und hatten sich dabei tief braun gefärbt. Defshalb ist es auch unvortheilhaft, die Mutterlaugen der Jodpropionsäure einzudampfen. Will man sie nicht über SO_3 im Vacuum verdunsten, so ist es besser, sie mit alkoholfreiem Aether zu schütteln. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung kann man dann sämmtliche noch in den Mutterlaugen befindliche Jodpropionsäure gewinnen.

In meiner früheren Notiz erwähnte ich einer ätherartigen Verbindung der Jodpropionsäure, welche sehr leicht entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung derselben mit Salzsäuregas sättigt. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man zum Ausziehen der Mutterlaugen der Jodpropionsäure alkohol-

haltigen Aether angewendet hat. Destillirt man den Aether ab, so bleibt neben der Jodpropionsäure eine Flüssigkeit übrig, aus welcher Wasser die gewünschte Verbindung fällt. Sie wird mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und dann durch Chlorcalcium entwässert. Durch Schütteln mit Quecksilber läfst sie sich farblos erhalten. Beim Destilliren scheint sie unzersetzt überzugehen, doch war es mir nicht möglich einen constanten Siedepunkt zu beobachten. Das Thermometer stieg rasch auf 180° und erhob sich dann langsam bis zu 200°, wo der letzte Rest überging.

0,4297 Grm. dieses Aethers gaben verbrannt 0,1833 HO und 0,5044 CO_2, entsprechend 4,7 pC. H und 32,0 pC. C.

Diese ätherartige Verbindung ist demnach nicht ein einfacher Aether der Jodpropionsäure, denn ein Körper von der Zusammensetzung $\mathrm{C_3H_4(C_2H_5)J\Theta_2}$ würde blofs 26,3 pC. C und 4,0 pC. H verlangen. Vielleicht ist dieser Körper $\mathrm{C_{12}H_{18}J_2\Theta_2}$, dessen Entstehung sich erklären liefs durch die Gleichung :

$$2\,\mathrm{C_3H_5J\Theta_2} + 3\,\mathrm{C_2H_6\Theta} = \mathrm{C_{12}H_{18}J_2\Theta_2} + 5\,\mathrm{H_2\Theta}.$$

Obige Formel würde 32,0 pC. C und 4,4 pC. H verlangen. Der von mir analysirte Körper mochte aber nicht ganz rein gewesen sein, da er schwach rosenroth gefärbt war. Von alkoholischem Ammoniak wird derselbe leicht angegriffen. Erhitzt man ihn damit im zugeschmolzenen Rohr, so wird sehr bald Jodammonium ausgeschieden.

Die Salze der Jodpropionsäure sind sehr unbeständig; beim Kochen derselben wird Jodmetall ausgeschieden und es bildet sich eine neue Säure, die aber nicht Milchsäure ist, wie man vermuthen sollte, sondern eine davon total verschiedene — ich will sie *Hydracrylsäure* nennen.

Hydracrylsäure.

Ueber diese Säure habe ich ebenfalls schon in meiner früheren Mittheilung einige Angaben gemacht. Man erhält

sie am besten, indem man Jodpropionsäure einige Zeit mit überschüssigem Silberoxyd digerirt, hierauf filtrirt, durch Schwefelwasserstoff das Silber entfernt und die verdünnte Säure durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt. Die Hydracrylsäure bildet dann einen Syrup, in welchem feine Nadeln schwimmen. Durch directes Neutralisiren lassen sich daraus die Salze derselben darstellen. Fast alle Salze sind in einem hohen Grade in Wasser löslich, die wenigen unlöslichen habe ich schon früher angeführt. Die Hydracrylsäure hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ und ist in ihren Salzen dreibasisch. Ihre Entstehung erklärt sich durch :

$$4\,C_3H_5JO_2 + 3\,H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,HJ.$$

Ob obige Formel wirklich die Zusammensetzung der Hydracrylsäure ausdrückt, mufs ich einstweilen unentschieden lassen, da die beiden Salze (das Blei- und das Silbersalz), welche ich analysirt habe, sich schon bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur zersetzten, es mir also unmöglich war zu entscheiden, wie viel Wasserstoff und Sauerstoff der Säure selbst angehören und wie viel auf Rechnung von Krystallwasser zu zählen ist. Die characteristische Reaction dieser Säure ist, dafs wenn man das Blei- oder Silbersalz derselben erhitzt, dieses sich spaltet in Wasser und Acrylsäure :

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{4\,C_3H_4O_2} + 3\,H_2O$$

Hydracrylsaures Blei bleibt beim Abdampfen im Wasserbade als eine krystallinische weifse Masse zurück, die an der Luft zerfliefst. Da das Salz in Alkohol ganz unlöslich ist, so kann man es leicht erhalten, wenn man die wässerige Lösung desselben mit absolutem Alkohol fällt. Es fällt dann als ein feiner weifser Niederschlag heraus.

Zur Analyse wurde das Salz bei 90° getrocknet.

1) 0,2316 Grm. gaben 0,0655 HO und 0,1855 CO_2.

2) 0,3291 Grm. gaben 0,0890 HO und 0,2595 CO_2.

3) 0,2385 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen mit salpetersaurem Ammoniak 0,1235 PbO.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{12}	144	22,2	21,8	21,5	—
H_{19}	19	2,9	3,1	3,0	—
Pb_3	310,5	47,8	—	—	48,1
O_{11}	176	27,1	—	—	—
	649,5	100,0.			

Ueber 120° erhitzt zersetzt sich das hydracrylsaure Blei unter Aufschäumen und Bildung von Acrylsäure. Zuweilen erhielt ich dasselbe nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung nur als einen Syrup, und es wurde dann auch aus dieser Lösung durch Alkohol nur syrupförmig gefällt. Zugleich erfolgten dann aber auch Ausscheidungen des Salzes an den Wandungen des Gefäfses in grofsen deutlichen Krystallen.

Hydracrylsaures Silber ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. Es löst sich etwas in siedendem absolutem Alkohol, fällt aber beim Erkalten fast vollständig wieder heraus. In Aether ist es sehr schwer löslich oder unlöslich. Man kann es daher sehr leicht darstellen, wenn man seine concentrirte wässerige Lösung mit einem Gemenge von Aether und Alkohol versetzt. Das hydracrylsaure Silber wird dann in weifsen Flocken gefällt, welche bei Lichtabschlufs im Vacuum getrocknet zu einer dunkelgefärbten amorphen Masse zusammenschrumpfen. Das trockene Salz zersetzt sich schon unter 100°, unter Schwärzung und Ausstofsung saurer Dämpfe, während sich die wässerige Lösung desselben ohne Zersetzung im Wasserbade eindampfen läfst.

1) 0,3357 Grm. gaben 0,0882 HO und 0,2681 CO_2.

2) 0,4945 Grm. gaben 0,1301 HO und 0,3940 CO_2.

3) 0,3420 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1677 Ag.

4) 0,3837 Grm. lieferten ebenso behandelt 0,1886 Ag.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_{12}	144	21,7	21,8	21,7	—	—
H_{19}	19	2,9	2,9	2,9	—	—
Ag_3	324	48,9	—	—	49,0	49,2
O_{11}	176	26,5	—	—	—	—
	663	100,0.				

Das *hydracrylsaure Kupfer* blieb nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung als ein blaugrüner Firnifs zurück. Das *Ammoniaksalz* verlor beim Verdunsten im Wasserbade fast sein sämmtliches Ammoniak.

Umwandlung der Hydracrylsäure in Acrylsäure. — Bei der Analyse des hydracrylsauren Blei's und Silbers war es mir aufgefallen, dafs diese Salze beim Erhitzen einen sauren Geruch ausstiefsen, welcher dem der Acrylsäure im hohen Grade ähnlich war. Ich unterwarf defshalb eine gröfsere Portion des Bleisalzes der trockenen Destillation und erhielt wirklich eine saure Flüssigkeit, welche in allen Eigenschaften mit der Acrylsäure identisch war. Man kann die Operation sehr abkürzen, wenn man direct Jodpropionsäure nimmt, diese mit kohlensaurem Blei einige Zeit digerirt, filtrirt und das Filtrat eindampft. Die concentrirte Lösung des Bleisalzes wird dann in eine Retorte gegossen und aus einem Oelbade destillirt, indem man die Temperatur langsam von 150 bis zu 200° steigen läfst. Es destillirt anfangs Wasser; sobald ölige stark sauer riechende Tropfen übergehen, wechselt man die Vorlage und fängt die übergehende Acrylsäure besonders auf. Letztere liefert dann nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Blei das für die Acrylsäure characteristische krystallisirte Bleisalz. Das so aus der Jodpropionsäure gewonnene Bleisalz zeigte sich in jeder Hinsicht vollkommen identisch mit dem aus Acroleïn dargestellten acrylsauren Blei *). Zur Analyse wurde dasselbe über Schwefelsäure getrocknet.

---

*) Ich verdanke obige Angaben der gefälligen Mittheilung des Herrn

1) 0,2426 Grm. gaben 0,0506 HO und 0,1774 CO_2.

2) 0,2708 Grm. hinterliefsen geglüht 0,1720 PbO.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_3	36	20,6	20,0	—
H_3	3	1,7	2,3	—
Pb	103,5	59,3	—	59,0
O_2	32	18,4	—	—
	174,5	100,0.		

Die Entstehung der Acrylsäure aus der Hydracrylsäure erklärt sich einfach durch :

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{4\,C_3H_4O_2} + 3\,H_2O$$

Noch einfacher kann ihr Entstehen direct aus der Jodpropionsäure gedeutet werden :

$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{C_3H_5JO_2} - HJ = \underset{\text{Acrylsäure.}}{C_3H_4O_2}$$

Zum Schlufs will ich noch einen vorläufigen Versuch mittheilen über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf trockenes glycerinsaures Blei. Die beiden Körper wirken unter Wärmeentwickelung auf einander ein und es destillirt neben Phosphoroxychlorid ein, wie es scheint, unzersetzt flüchtiges Chlorid. Wird letzteres in absoluten Alkohol gegossen, so scheidet Wasser daraus ein chlorhaltiges Oel ab. Als bei einem Versuche auf 1 Molecul glycerinsaures Blei 3 Molecule PCl_5 angewendet wurden, destillirte viel unzer-

---

Dr. Claus, welcher sich im hiesigen Laboratorium mit der Untersuchung der Acrylsäure beschäftigt hat. Durch seine Güte war ich im Stande, mein Bleisalz mit dem von ihm aus Acroleïn dargestellten acrylsauren Blei zu vergleichen und mich so von der vollkommenen Identität beider Salze zu überzeugen. Die Untersuchung über die bei der Destillation des hydracrylsauren Blei's auftretende flüchtige Säure wurde mir hierdurch wesentlich erleichtert, wofür ich Herrn Dr. Claus zu grofsem Danke verpflichtet bin.

setztes PCl_5 mit über. Vielleicht erfolgt also die Einwirkung nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Glycerinsäure.}}{C_3H_6\Theta_4} + 2\,PCl_5 = C_3H_4Cl_2\Theta_2 + 2\,P\Theta Cl_3 + 2\,HCl.$$

Ich hoffe bald genauere Angaben über diese Reaction liefern zu können.

Die Umwandlung der Glycerinsäure in Acrylsäure ist nicht ohne theoretisches Interesse. Sie steht in der schönsten Harmonie mit der Umwandlung des Glycerins in Allylalkohol. In beiden Fällen geht ein *dreiatomiges* Radical in das gleich zusammengesetzte *einatomige* über. Folgende Formeln versinnlichen diesen Vorgang :

$$\underset{\text{Glycerin}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\overbrace{C_3H_5}}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3} \qquad \underset{\text{Glycerinsäure.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\overbrace{C_3H_3\Theta}}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}$$

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\overbrace{C_3H_5}}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{Acrylsäure.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\overbrace{C_3H_3\Theta}}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Laboratorium in Göttingen, den 16. März 1862.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf wasserfreie Essigsäure;

nach *H. Gal* *).

Bei mehrstündigem Einleiten von trockenem Chlorgas in wasserfreie Essigsäure, die in einer Retorte bei 100^0 erhalten wurde, destillirte eine Flüssigkeit über, welche aus Chlor-

*) Im Ausz. aus Compt. rend. LIV, 570.

acetyl $C_4H_3O_2Cl$ und etwas unveränderter wasserfreier Essigsäure bestand. In der Retorte blieb Monochloressigsäure $C_4H_3ClO_4$. Die wasserfreie Essigsäure werde also durch Chlor bei 100° gespalten gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_6O_6 + 2Cl = C_4H_3ClO_4 + C_4H_3O_2Cl.$$

Gay-Lussac's Bestimmungen des spec. Gewichts der Mischungen aus Alkohol und Wasser.

Für die Construction der Alkoholometer und alkoholometrischer Tafeln hatte Gay-Lussac (bereits vor 1824) unter Mitwirkung von Collardeau Bestimmungen des spec. Gewichtes von Mischungen aus Alkohol und Wasser ausgeführt. Diese Bestimmungen selbst waren niemals vollständiger veröffentlicht worden; einige derselben, welche wahrscheinlich Gay-Lussac an Berzelius mittheilte, kamen durch das Lehrbuch der Chemie des Letzteren zur allgemeineren Kenntnifs; nicht jene Original-Bestimmungen, sondern nur Folgerungen aus denselben sind in der *Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centésimal et des tables qui l'accompagnent* (Paris, 1824) enthalten.

In neuerer Zeit hat Ruau *) aus der Kenntnifs des spec. Gewichtes, welches Gay-Lussac für wasserfreien Alkohol bestimmte, den Angaben des Letzteren über den Stand eines Cartier'schen Aräometers bei 15° C. in reinem Wasser und in wasserfreiem Alkohol, und darüber, welche Grade seines Alkoholometers und des Cartier'schen Aräometers sich entsprechen, die Gay-Lussac'schen Bestimmungen über das spec. Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser rückwärts abgeleitet. Die von ihm gefundenen Zahlen stimmen

*) Ann. chim. phys. [3] LXIII, 350.

mit den von Berzelius mitgetheilten. — Vollständig sind aber dann Gay-Lussac's Original-Bestimmungen von Collardeau*) veröffentlicht worden. Hiernach ist für 15° C. das spec. Gewicht *S* von solchem Weingeist, welcher in 100 Vol. *V* Vol. wasserfreien Alkohol enthält, nach Gay-Lussac's Bestimmung :

V	*S*	*V*	*S*	*V*	*S*	*V*	*S*
0	10000	25	9711	50	9348	75	8779
1	9985	26	9700	51	9329	76	8753
2	9970	27	9690	52	9309	77	8726
3	9956	28	9679	53	9289	78	8699
4	9942	29	9668	54	9269	79	8672
5	9929	30	9657	55	9248	80	8645
6	9916	31	9645	56	9227	81	8617
7	9903	32	9633	57	9206	82	8589
8	9891	33	9621	58	9185	83	8560
9	9878	34	9608	59	9163	84	8531
10	9867	35	9594	60	9141	85	8502
11	9855	36	9581	61	9119	86	8472
12	9844	37	9567	62	9096	87	8442
13	9833	38	9553	63	9073	88	8411
14	9822	39	9538	64	9050	89	8379
15	9812	40	9523	65	9027	90	8346
16	9802	41	9507	66	9004	91	8312
17	9792	42	9491	67	8980	92	8278
18	9782	43	9474	68	8956	93	8242
19	9773	44	9457	69	8932	94	8206
20	9763	45	9440	70	8907	95	8168
21	9753	46	9422	71	8882	96	8128
22	9742	47	9404	72	8857	97	8086
23	9732	48	9386	73	8831	98	8042
24	9721	49	9367	74	8805	99	8096
25	9711	50	9348	75	8779	100	7947

*) Compt. rend. LIII, 925.

Berichtigung.

Band CXXI, S. 350 ist unter II zu setzen :

Cl	25,31		25,37
Θ_4	45,96	*statt*	46,24
K	28,47		28,51
	99,74		100,12.

Ausgegeben den 31. Mai 1862.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

